

Humboldt-Universität zu Berlin

Dissertation

# **Reaktive Stofftransportmodellierung einer urbanen Grundwasserkontamination aus einem ehemaligen Rieselfeld**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Geographie

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Dipl.-Geol. Enrico Hamann

geboren am 14.08.1971 in Rathenow

Präsident: Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Coy

Gutachter: 1. Prof. Dr. Gunnar Nützmann, IGB Berlin, HU Berlin  
2. Prof. Dr. Asaf Pekdeger, FU Berlin  
3. Prof. Dr. Dietrich Jahn, FU Berlin

eingereicht: 31.10.2008

Datum der Promotion: 23.01.2009

## Zusammenfassung

An einer rieselfeldbürtigen Altlast werden Ausbreitungs- und Abbaumechanismen von Ammonium basierend auf hydrogeochemischen Parametern und stabilen Isotopen identifiziert und modelliert. Da das Rieselfeld seit fast 20 Jahren geschlossen ist, können auch die Dekontaminationsprozesse untersucht werden.

Die Ammoniumausbreitung wird durch Kationenaustausch gesteuert, der durch Eintrag und Akkumulation von abwasserbürtigem organischem Material (OM) zusätzlich erhöht ist. Die stabilen Isotope von Ammonium und Nitrat zeigen vollständigen Abbau des reaktiv verfügbaren Ammoniums durch Nitrifikation in der aeroben Zone direkt an der Schadstoffquelle an. Das entstehende Nitrat wird abstromig durch heterotrophe Denitrifikation abgebaut. Wie die reaktive Stofftransportmodellierung zeigt, sind die am oberen Rand der Fahne im Abstrom des Rieselfeldes auftretenden erhöhten  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen von Ammonium entweder auf dortige Nitrifikation oder Anammox nahe der Schadstoffquelle zurückzuführen.

Das akkumulierte OM liefert durch seine Austauschwirksamkeit zusätzliches Ammonium während der Dekontaminationsphase. Andererseits ermöglicht eingelöstes DOC die Entfernung des sekundären Nitrats durch heterotrophe Denitrifikation. Sollte OM aufgebraucht werden, besteht die Gefahr der Ausbreitung von Nitrat. Sollte innerhalb der Ammoniumfahne Sulfidminerale akkumuliert worden sein, bestünde dann die Gefahr erhöhter Sulfatfrachten durch autotrophe Denitrifikation.

Es kann gezeigt werden, dass mit einem reaktiven Multikomponenten-Transportmodell das Langzeitverhalten von Ammonium im Feldmaßstab besser simuliert werden kann als mit einem auf Sorptionsisothermen (Henry, Freundlich) beruhenden Transportmodell. Prognose-simulationen liefern einen deutlich längeren Dekontaminationszeitraum bei Verwendung des reaktiven Modells. Die Anwendbarkeit der Sorptionsisothermen im Feldmaßstab ist deshalb, vor allem bei der Ermittlung von Dekontaminationszeiträumen, grundsätzlich in Frage zu stellen.

Schlagwörter:

Ammonium, Nitrat, reaktive Stofftransportmodellierung, stabile Isotopen, Rieselfeld

## Abstract

Using the example of a contaminant site caused by sewage farm operation ammonium fate and attenuation are identified and modelled based upon hydrogeochemical parameters and stable isotopes. A feature of the site is the chance to investigate the decontamination processes in a contaminant source, which was closed 20 years ago.

The ammonium plume migration is controlled by cation exchange, which is increased due to infiltration and accumulation of sewage based organic matter (OM). Complete nitrification of available, i.e. desorbed, ammonium in the aerobic zone directly below the sewage farm is detectable based upon stable isotopes of ammonium and nitrate. The secondary nitrate is degraded downstream the contamination source by heterotrophic denitrification. It is shown by reactive contaminant transport modelling, that increased  $\delta^{15}\text{N}$  signatures at the upper fringe of the plume downstream of the source are caused by nitrification on site or by Anammox close to the contaminant source.

The exchange affecting accumulated OM cause a release of additional ammonium. On the other hand DOC dissolved from OM facilitates degradation of secondary nitrate due to heterotrophic denitrification. In the case of depleted OM the risk of nitrate migration is

arising. In the case of accumulated sulphide minerals which are precipitated due to redox processes during the sewage water infiltration, there may be a risk of increased sulphate loads due to autotrophic denitrification.

It can be shown that a reactive multi-component transport model is better suited to simulate the long term migration of ammonium in field scale than a transport model based on sorption isotherms (Henry, Freundlich). With regard to the aquifer decontamination the application of the reactive transport model yields a longer future decontamination period than the simple retardation model. Hence the applicability of sorption isotherms in field scale is doubtful, especially for investigations of aquifer decontamination.

Keywords:

Ammonium, nitrate, reactive transport modelling, stable isotopes, sewage farm

## Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung .....	2
Abstract .....	2
Abkürzungsverzeichnis .....	7
1 Einleitung .....	8
1.1 Hintergrund .....	8
1.1.1 Urbanes Grundwasser .....	8
1.1.2 Ammonium im Grundwasser .....	8
1.2 Problemstellung.....	9
1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise.....	12
2 Theoretische Grundlagen .....	13
2.1 Abbau- und Ausbreitungsprozesse abwasserbürtiger Stickstoffverbindungen.....	13
2.2 Fraktionierungsprozesse stabiler Isotopen von Ammonium und Nitrat.....	16
3 Standortbeschreibung .....	20
3.1 Untersuchungsgebiet .....	20
3.1.1 Lage und räumliche Gliederung.....	20
3.1.2 Historie.....	20
3.1.3 Forschungsprojekte .....	21
3.2 Datenlage.....	22
3.3 Geologie, Hydrogeologie und Hydrodynamik.....	23
3.3.1 Geologische und hydrogeologische Verhältnisse .....	23
3.3.2 Hydrodynamische Verhältnisse.....	25
3.4 Geochemie.....	28
3.4.1 Mineralbestand .....	28
3.4.2 Organisches Material.....	28
3.4.3 Kationenaustauschkapazität (KAK).....	28
3.4.4 Eisenminerale .....	29
3.4.5 Manganminerale.....	29
3.4.6 Karbonat .....	29
3.5 Hydrochemie .....	29
3.5.1 Chlorid.....	30
3.5.2 Ammonium.....	31
3.5.3 Nitrat.....	32
3.5.4 Gelöster Sauerstoff.....	33
3.5.5 DOC .....	33
3.5.6 Mangan.....	33



3.5.7	Eisen .....	34
3.5.8	Sulfat .....	34
3.5.9	Alkalinität.....	35
3.5.10	pH-Wert.....	35
4	Stabile Isotope von Ammonium und Nitrat .....	36
4.1	Probenahme und Analytik.....	36
4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	36
4.2.1	$\delta^{15}\text{N}$ (Ammonium) .....	36
4.2.2	$\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ (Nitrat).....	42
4.3	Zwischenergebnisse .....	49
5	Konzeptionelles hydrogeochemisches und isotopenchemisches Regime.....	51
5.1	Chlorid als Indikator für Abwassereinfluss und Salzwasseraufstieg .....	51
5.1.1	Abwasserbürtiges Chlorid .....	51
5.1.2	Tiefenwasserbeeinflussung .....	52
5.2	Austrags-, Ausbreitungs- und Abbauprozesse der Stickstoffspezies .....	52
5.2.1	Ammonium.....	52
5.2.2	Nitrat.....	55
5.3	Redoxzonierung - Die Rolle des organischen Materials.....	59
5.3.1	Rezente Verhältnisse .....	59
5.3.2	Historische Verhältnisse.....	61
5.3.3	Zukunftsszenario – DOC wird verbraucht .....	61
5.4	pH-Pufferkapazität .....	62
6	Numerische Modellierung.....	63
6.1	Material und Methoden .....	63
6.1.1	Modellsoftware.....	63
6.1.2	Frühere Modellierungen am Standort .....	64
6.1.3	Die neuen Modelle .....	64
6.2	Transfer-Modell (TM).....	66
6.2.1	Aufbau .....	66
6.2.1.1	Lage, Diskretisierung und hydraulische Parameter.....	66
6.2.1.2	Randbedingungen.....	67
6.2.2	Kalibrierung .....	69
6.2.3	Ergebnisse .....	72
6.3	Langzeit-Modell (LM) .....	75
6.3.1	Aufbau des Strömungsmodells.....	75
6.3.1.1	Lage, Diskretisierung und hydraulische Parameter.....	75

6.3.1.2	Randbedingungen.....	75
6.3.1.3	Zeitliche Diskretisierung.....	78
6.3.1.4	Anfangsbedingungen.....	78
6.3.2	Kalibrierung des Strömungsmodells .....	79
6.3.3	Aufbau des nichtreaktiven Transportmodells .....	81
6.3.3.1	Anfangs- und Randbedingungen.....	81
6.3.3.2	Zeitliche Diskretisierung.....	82
6.3.4	Kalibrierung des Transportmodells.....	82
6.3.5	Ergebnisse und Diskussion.....	83
6.4	Ammonium-Modelle (AM-Mitte, AM-West).....	86
6.4.1	Strömung und nichtreaktiver Transport .....	86
6.4.1.1	Lage, Diskretisierung und hydraulische Parameter.....	86
6.4.1.2	Randbedingungen.....	87
6.4.1.3	Anfangsbedingungen.....	89
6.4.1.4	Strömungskalibrierung.....	89
6.4.1.5	Transportkalibrierung.....	92
6.4.2	Reaktives Transportmodell .....	93
6.4.2.1	Konzeptioneller Rahmen.....	93
6.4.2.2	Anfangsbedingungen.....	101
6.4.2.3	Randbedingungen.....	103
6.4.2.4	Kalibrierung .....	104
6.4.3	Ergebnisse und Diskussion.....	106
6.4.3.1	Ammoniumausbreitung.....	106
6.4.3.2	Vergleich mit Sorptionsisothermen-Ansatz .....	110
6.4.3.3	Ammonium-Isotopenfraktionierung.....	112
6.4.4	Zusammenfassung der Modellergebnisse und Modelldefizite.....	116
	Literaturverzeichnis.....	117
	Anhang .....	128
	Danksagung.....	157
	Publikationen.....	158
	Eidestättliche Erklärung .....	159

## Abkürzungsverzeichnis

C <sub>org</sub>	sedimentgebundener organischer Kohlenstoff
EA	Elektronenakzeptor
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwasser
GWH	Grundwasserhöhe
GWL	Grundwasserleiter
GWLK	Grundwasserleiterkomplex
GWN	Grundwasserneubildung
GWS	Grundwassergeringleiter
KAK	Kationenaustauschkapazität
k <sub>f</sub>	hydraulische Durchlässigkeit [ $\text{m/s}$ ]
mNN	Meter über Normal Null
n <sub>eff</sub>	effektive Porosität [-]
OFW	Oberflächenwasser
OM	Organisches Material
TOC	Summe an organischem Kohlenstoff im Sediment
TS	Trockensubstanz
WW	Wasserwerk

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund

### 1.1.1 Urbanes Grundwasser

Grundwasser (GW) in urbanen Gebieten wird durch eine Vielzahl von inneren und äußeren Einflüssen geprägt, die sich sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht deutlich von denen natürlicher Systeme unterscheiden. So führt z. B. die Flächenversiegelung zu einer Verringerung der natürlichen Grundwasserneubildung (GWN). Hinzu kommen GW-Entnahmen zur Trink- und Brauchwasserversorgung. Dadurch fällt gleichzeitig Abwasser an, das entsprechend den rechtlichen Vorgaben und der technischen Infrastruktur entsorgt und aufbereitet wird. Die Entsorgung geschieht über Kanalisationsnetze, die durch Leckagen wiederum zur GWN und GW-Kontamination beitragen können. Zusätzlich können unterirdische Altlasten als Resultat ehemaliger industrieller Aktivitäten Probleme verursachen und den Nutzungsdruck auf das urbane GW weiter verstärken. Weltweit betrifft dies nicht nur Städte in Industriestaaten, sondern auch in Drittwelt- und Schwellenländern.

Die rapide Urbanisierung in den Drittwelt- und Schwellenländern ohne den gleichzeitigen Aufbau einer adäquaten Abwasserentsorgung führt zu massiven anthropogenen GW-Verschmutzungen durch versickerndes Abwasser (z.B. *Lawrence et al., 2000*). Durch die Übernutzung von GW-Ressourcen kommt es zu sinkenden Wasserspiegeln, die wiederum zu hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserleiter (GWL) und zur Freisetzung gesundheitsgefährdender geogener Substanzen führen können (z.B. *Appleyard et al., 2004*). Aber auch steigende Wasserspiegel durch eine Verringerung der GW-Entnahme infolge wirtschaftlicher Veränderungen, vor allem in den Industrieländern, verursachen Probleme durch die Vernässung von Bauwerken (z.B. *Vazquez-Sune & Sanchez-Vila, 1999; Knipe et al., 1993*). Selbst wenn eine Trink- und Abwasserkanalisation existiert, kann es durch Leitungsleckagen zu einer beträchtlichen GWN kommen. Deshalb wurden umfangreiche Untersuchungen einerseits zur Quantifizierung der urbanen GWN (*Barrett et al., 1999; Yang et al., 1999; Vazquez-Sune et al., 2000*), andererseits zur Bilanzierung der urbanen Stickstoffquellen (*Lerner et al., 1999; Lerner, 2002; Lerner, 2003*) und zur Auswirkung undichter Wasserkanäle auf die GW-Qualität durchgeführt (*Mohrlok et al., 2004; Wolf et al., 2004*).

In *Chilton et al. (1999)*, *Ellis (1999)* und *Lerner (2003)* sind weitere wissenschaftliche Arbeiten zur Auswirkung der Urbanisierung auf das GW zusammengestellt.

Um die urbanen Wasserflüsse im regionalen Maßstab identifizieren und quantifizieren zu können, werden auch regionale numerische GW-Modelle eingesetzt (*Lerner & Yang, 2000; Vazquez-Sune & Sanchez-Vila, 1999; Zippel, 2006*). Solche Modelle unterstützen ein nachhaltiges Wasserressourcenmanagement und weitergehend auch die Einbindung des GW in die Stadtplanung.

### 1.1.2 Ammonium im Grundwasser

GW-Verunreinigungen sind oft mit erhöhten Konzentrationen von Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) verbunden. Der gesetzliche Grenzwert für Ammonium im Trinkwasser ist durch die Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) geregelt und liegt bei einer Maximalkonzentration von 0,5 mg/l. Darüber hinaus schreibt die EG-Wasserrahmenrichtlinie (200/60/EG) eine Verwendung als Leitparameter bei der Überwachung des chemischen Zustandes von GW-Körpern vor.

Eine direkte gesundheitsschädliche Wirkung von Ammonium ist nicht bekannt, allerdings können hohe Konzentrationen im Oberflächenwasser (OFW) zur Eutrophierung, Abreicherung von gelöstem Sauerstoff und Toxizität als Ammoniak führen (Gerardi, 2002).

Die Ursachen von Ammoniumkontaminationen sind vielfältig: Deponien (Baedeker & Back, 1979; Bjerg et al., 1995; Christensen et al., 2001; Cozzarelli et al., 2000; Heaton et al., 2005; Kehew et al., 1984; Nicholson et al., 1983; van Breukelen et al., 2004), urbane Abwasserleckagen (Paul et al., 2004), on-site-Abwassersysteme (Chang & Donahue, 2007; Gooddy et al., 1998; Ham & DeSutter, 1999; Hinkle et al., 2007; MacQuarrie et al. 2001b; Ptacek, 1998), nicht an die Kanalisation angeschlossene urbane Gebiete (Foppen, 2002; Zilberbrand et al., 2001), künstliche GW-Anreicherung mit gereinigtem Abwasser (Lee & Bennett, 1998), Ammoniumdünger (Wang et al., 1998), Kokereien (Ghose, 2002) und Gaswerke (Broholm et al., 1998; Failey & Warlow, 1995).

Erhöhte Ammoniumkonzentrationen sind typisch für das urbane GW, und eine wesentliche Eintragsquelle stellen ehemalige Rieselfelder dar. Seit Ende des 19. Jahrhunderts erfolgte in vielen europäischen Städten die Stadtentwässerung und Abwasserbeseitigung auf Rieselfeldflächen (Bjarsch, 1997). Mit der Errichtung von Klärwerken wurde die Rieselfeldbewirtschaftung größtenteils bis Mitte der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts eingestellt.

Das über Druckleitungen von den Pumpwerken zugeführte Abwasser gelangte zur Vorreinigung zunächst in Absetzbecken. Über Zuleiter erfolgte dann die eigentliche flächige Verrieselung. Bei der Passage des belüfteten Bodens wurden einerseits Inhaltsstoffe gefiltert und adsorbiert, andererseits fand eine biologische und chemische Reinigung statt. Unter günstigen, d.h. aeroben Bedingungen, konnte dabei ein Großteil des Ammoniums abgebaut werden. Über Dränrohre erfolgte die Ableitung in die Vorflut, nach Bjarsch (1997) etwa 60 % der aufgeleiteten Wassermenge. Der andere Teil des Sickerwassers gelangte entsprechend ins GW.

Eine Überlastung der Rieselfelder konnte zur "Aufsättigung" der Bodenzone führen, wodurch die Reinigungsleistung stark eingeschränkt wurde, da aerobe Abbauprozesse nicht mehr stattfinden konnten. Auf diese Weise konnten große Mengen an Ammonium in das GW gelangen.

## **1.2 Problemstellung**

Es gibt zahlreiche Untersuchungen zum Ausbreitungs- und Abbauverhalten von Ammonium, die zeigen, dass die wichtigsten Prozesse im GW die Sorption durch Kationenaustausch sowie der Abbau durch Oxidation sind (z.B. Ceazan et al., 1989; Erskine, 2000). Die Sorption wird im Labormaßstab oft durch empirische Verteilungskoeffizienten beschrieben, die auf linearen oder nicht-linearen Sorptionsisothermen beruhen (Ceazan et al., 1989; DeSimone & Howes, 1996). Lineare und nicht-lineare Ansätze unterscheiden sich in der Behandlung der Sorptionskapazität bei höheren Konzentrationen. Beim linearen Ansatz besteht kein oberes Limit, beim nicht-linearen Freundlich-Ansatz nimmt die Sorptionskapazität mit steigender Konzentration ab, nähert sich aber keinem Grenzwert an. Beim nicht-linearen Langmuir-Konzept besteht eine obere Grenze, wodurch dieser Ansatz dem Konzept einer maximalen Kationenaustauschkapazität (KAK) am nächsten kommt. Zwar konnte gezeigt werden, dass die drei Modelle im Labormaßstab angewendet werden können, die Übertragbarkeit auf den Feldmaßstab ist jedoch fraglich (Bethge & Brady, 2000). Insbesondere das an vielen kontaminierten Standorten beobachtete Tailing der Schadstofffahne in der Dekontaminationsphase wird mit diesen Isothermen unterschätzt.

Zur Quantifizierung der Ausbreitungs- und Abbauprozesse und zur Abschätzung des zukünftigen Verhaltens einer Kontamination im Feldmaßstab werden numerische Transportmodelle eingesetzt. Vor allem in der Sanierungspraxis erfolgt die Simulation der Sorption von

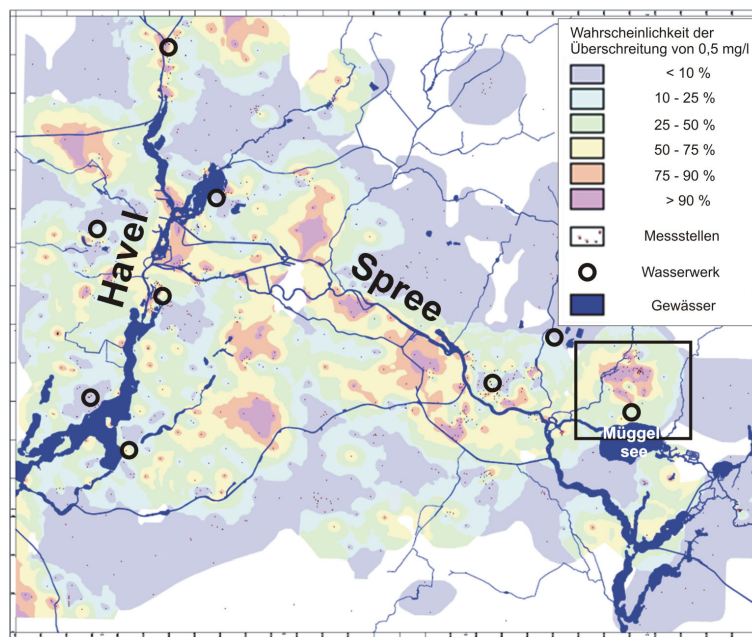
Ammonium durch Vorgabe eines linearen Retardationsfaktors, der aus einer empirischen Sorptionsisotherme ermittelt und relativ einfach in die zu lösende Transportgleichung implementiert werden kann. *Haerens (2002)* konnte aber zeigen, dass ein linearer Verteilungskoeffizient in einer Ammoniumkontamination räumlich und zeitlich hoch variabel ist. Mit der Vorgabe eines konstanten Retardationsfaktors war keine hinreichende Modellanpassung möglich. Mit einem reaktiven Multikomponentenmodell hingegen konnte unter Berücksichtigung der konkurrierenden Kationen beim Ionenaustausch sowie den Ionenaustausch beeinflussender sekundärer Reaktionen, wie Minerallösung und –fällung sowie Redoxreaktionen, eine hinreichend genaue Modellanpassung erreicht werden.

Deshalb stellt sich die Frage, ob nicht-lineare Sorptionsisothermen besser geeignet sind, die Ammoniumausbreitung im Feldmaßstab zu modellieren, oder ob nicht generell reaktive Multikomponentenmodelle anzuwenden sind, vor allem, wenn es um die Bewertung des Verhaltens in der Dekontaminationsphase geht. Um von einer „Dekontaminationsphase“ reden zu können, muss gewährleistet sein, dass die Schadstoffquelle nicht mehr aktiv ist. Ist die Ammoniumkontamination abwasserinduziert, kann es aber durch die Anreicherung von organischem Material aus dem Abwasser im Untergrund noch lange nach Entfernung der Schadstoffquelle zu einer Freisetzung von Stickstoffverbindungen kommen (*Repert et al., 2006*). Hinsichtlich der Herkunft der hohen Nitratkonzentrationen, lange nach Stilllegung der in *Repert et al., (2006)* beschriebenen Abwasserversickerungsanlage, werden nur Vermutungen angestellt. Auch sind die Redoxprozesse, die den Verbleib der Stickstoffspezies mit bestimmen, nur unzureichend untersucht. Um die genannten Defizite in Bezug auf abwasserbürtige Ammoniumkontaminationen genauer untersuchen zu können, wurde ein entsprechend geeigneter Standort in der Stadt Berlin untersucht.

Die Berliner Verhältnisse sind aufgrund der intensiven Nutzung der innerstädtischen Wasserressourcen beispielhaft für einen gestressten urbanen Wasserhaushalt (*Kloos, 1986*). Zur Trinkwassergewinnung wird in Berlin traditionell innerstädtisches GW genutzt. Dabei hat die Uferfiltration einen Anteil von 70 % an der Gesamtförderung (*Pekdeger & Sommer-von Jarmerstedt, 1998*), 30 % sind landseitiges GW. Da auch die Abwasserentsorgung der Stadt Berlin innerhalb des Stadtgebietes bzw. im näheren Umland erfolgt, kommt es zu abwasserbeeinflussten Teilkreisläufen im GW und OFW (*Heinzmann, 1998*), die hauptsächlich durch die Uferfiltration verursacht werden. Das verfügbare landseitige GW ist zu einem Drittel bis zur Hälfte kontaminiert (*Gossel et al., 1999*). Die Ursachen dafür liegen in den alten Industriestandorten und defekten bzw. fehlenden Abwassersystemen sowie den ehemaligen Rieselfeldern der Stadt. Zwar ist der Anteil von Abwasser an der GWN in Berlin nicht bekannt, doch schätzen *Eiswirth & Hötzl (1997)* für den gesamten urbanen Raum Deutschlands eine jährliche Versickerung von ca. 100 Mio. m<sup>3</sup> Abwasser aus beschädigten Kanalisationssystemen in den Boden und das GW ab.

Die mit dem versickernden Abwasser und den ehemaligen Industriestandorten verbundenen Ammonium-Belastungsschwerpunkte im GW der Stadt Berlin sind in Abb. 1 dargestellt. Die ehemaligen Rieselfelder der Stadt, die heute teilweise mit Großwohnsiedlungen überbaut sind, haben insgesamt nur einen geringen flächenmäßigen Anteil an den Belastungen im bedeckten Hauptgrundwasserleiter. Jedoch ist die größte Einzelkontamination der Stadt auf ein Rieselfeld zurückzuführen, den Rieselfeldstandort Münchehofe im Südwesten Berlins, nördlich des Müggelsees. Dort ist der vom Wasserwerk (WW) Friedrichshagen zur Trinkwasserförderung genutzte Grundwasserleiter (GWL) partiell mit Ammonium kontaminiert, welches aus dem ehemaligen Rieselfeld Münchehofe stammt.

Seit Anfang der 1990er Jahre ist dieser Standort Gegenstand umfangreicher Untersuchungen zur Ausbreitung von Ammonium und zur Errichtung einer In-situ-GW-Vorreinigungsanlage. Daher existiert ein relativ dichtes Netz tiefendifferenziert ausgebauter GW-Messstellen, die regelmäßig beprobt werden.



**Abb. 1: Ammoniumbelastungen im oberflächennahen GW (< 50 m u. GOK) der Stadt Berlin. Dargestellt sind die Wahrscheinlichkeiten einer Ammoniumbelastung oberhalb des Trinkwassergrenzwertes von 0,5 mg/l (*TrinkWv*, 2001). Kartengrundlage: Umweltatlas der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin, 2006. Das Rechteck kennzeichnet das Untersuchungsgebiet.**

In bisherigen Modelluntersuchungen zur Prognose der Ammoniumausbreitung wurde zur Simulation der Retardation ein linearer Sorptionsansatz verwendet (*BWB*, 2000). Außerdem existiert ein reaktives Multikomponenten-Modell, in dem Kationenaustausch integriert ist (*Horner et al.*, 2009), jedoch beschränkt sich dieses auf die Prozesse innerhalb und abstromig der geplanten In-situ-Vorreinigungsanlage. Die eigentliche Ammoniumquelle wird dort nicht berücksichtigt, stattdessen stellt die ankommende Ammoniumfracht eine Modell-Randbedingung dar.

An vergleichbaren Rieselfeldstandorten erfolgten Laboruntersuchungen der Bodenzone zum Freisetungsverhalten von DOC (*Savric et al.*, 1999), sowie Modelluntersuchungen zum Freisetungsverhalten von Schwermetallen aus der ungesättigten Zone. *Ginzel & Nitzmann* (1998) ermittelten 10 Jahre nach Stilllegung des Rieselfeldes Berlin-Buch Ammoniumgehalte bis 30 mg/l und Nitrat bis 120 mg/l im GW. Untersuchungen hinsichtlich einer zukünftigen Gefährdung des Aquifers durch einen fortwährenden Austrag von Stickstoffverbindungen aus dem ehemaligen Rieselfeld Münchehofe wurden bisher nicht durchgeführt.

### 1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine konsistente Beschreibung der hydrodynamischen und hydrogeochemischen Prozesse in einer Ammoniumkontamination im Südosten Berlins, vom Rieselfeld als Schadstoffquelle bis zu den WW-Brunnen. Das beinhaltet die Bewertung des rezenten und zukünftigen Stickstoffaustrags aus dem Rieselfeld sowie die numerische Simulation der Strömungs- und vor allem reaktiven Transportvorgänge im GWL. Folgende Fragen sind zu beantworten:

- Welche Prozesse steuern im Wesentlichen das Ausbreitungsverhalten der Ammoniumfahne?
- Wird der im Nahbereich des Rieselfeldes akkumulierte Stickstoffpool durch Redoxprozesse abgebaut oder stellt er eine zukünftige Kontaminationsquelle für das GW dar?
- Ist der nicht-lineare, empirische Freundlich-Sorptionsansatz geeignet, die Ammoniumausbreitung zu beschreiben oder ist eine reaktive Multikomponentenmodellierung notwendig?
- Wie lange ist an den WW-Brunnen noch mit erhöhten Ammoniumkonzentrationen zu rechnen?

Konzeptionell wird die Arbeit folgendermaßen angelegt: Nach den theoretischen Grundlagen inklusive der Diskussion der internationalen Literatur (Kapitel 2) ist auf der Grundlage einer schon vorhandenen umfangreichen hydrogeochemischen Datenbasis (Kapitel 3) und der zusätzlich ermittelten  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopendaten von Ammonium und Nitrat (Kapitel 4) ein hydrogeochemisch-isotopenchemisches Konzept für den Standort mit dem Schwerpunkt auf die Stickstoffspezies zu entwickeln (Kapitel 5). Dieses stellt die notwendige Basis für das Reaktionsnetzwerk dar, das in der reaktiven Multikomponenten-Modellierung verwendet werden soll. Neben dem Kationenaustausch und Minerallösung und –fällung wird die Ammonium-Isotopenfraktionierung durch Sorption integriert (Kapitel 6). Die durch Modellverifikation gewonnenen Erkenntnisse sollen zu einem grundlegend besseren Verständnis des Verhaltens von Ammonium im GW und des Umgangs mit Ammoniumkontaminationen beitragen. Die Ergebnisse der Modellierung sollen letztendlich eine Prognose der Entwicklung der Ammoniumkontamination am Standort ermöglichen.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Abbau- und Ausbreitungsprozesse abwasserbürtiger Stickstoffverbindungen

Stickstoff stellt ein biologisch aktives Element dar und ist an einer Vielzahl von Prozessen beteiligt (Abb. 2). Es kann in fünf Oxidationszuständen vorkommen, von +5( $\text{NO}_3^-$ ) bis -3( $\text{NH}_4^+$ ).

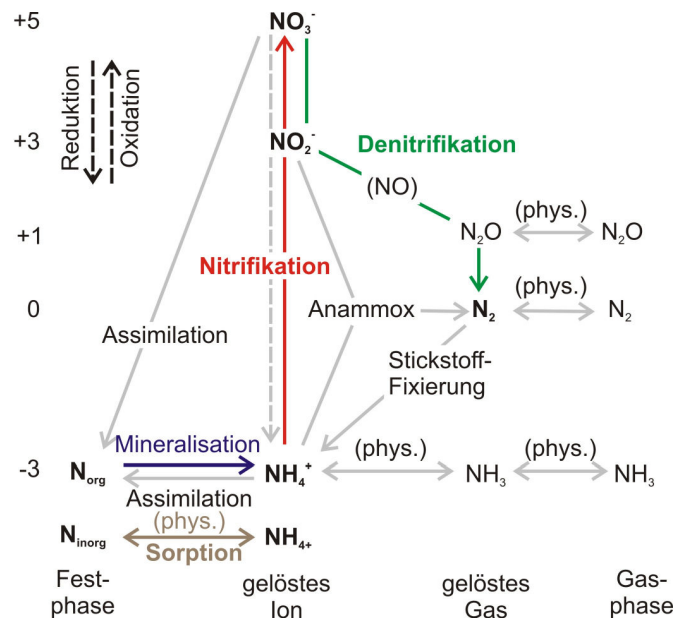
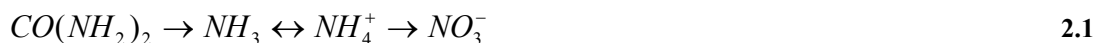


Abb. 2: Die wichtigsten biogeochemischen und physikochemischen (phys.) Prozesse der Stickstoffspezies in aquatischen Systemen (nach Böhlke et al., 2006). Die im Untersuchungsgebiet vermuteten Prozesse sind farbig dargestellt.

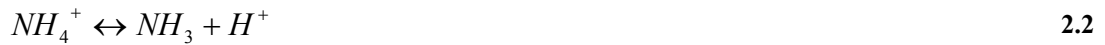
Ein großer Teil des Stickstoffs im städtischen Abwasser ist an menschlichen **Harnstoff** gebunden. Im Falle des Abwassers, das auf dem Münchhofer Rieselfeld aufgebracht wurde, bilden Industrieabwässer einen hohen Abwasseranteil (BWB, 1992). Diese enthalten primär Ammonium und Harnstoff aus diversen industriellen Produktionsprozessen (Wakida & Lerner, 2005). Harnstoff kann hydrolysieren zu Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und später zu Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) oxidieren (Heaton, 1986):



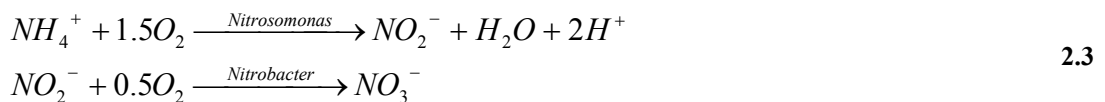
Das bei der Hydrolyse entstehende Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) kann teilweise durch Verdampfung aus dem Abwasser entweichen.

Gelangt **Ammonium** nicht primär ins GW, kann es entweder durch Ammonifizierung entstehen, d.h. bei der mikrobiellen Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen unter sauerstoffarmen Verhältnissen (Scheffer & Schachtschabel, 2002), oder aber durch dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium (Bulger et al., 1989).

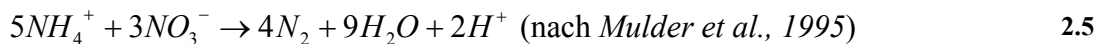
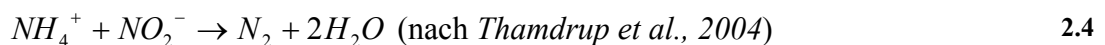
Neben der Verdünnung steuern mehrere Prozesse den Rückhalt und Abbau von Ammonium. Die Dissoziation zu freiem Ammoniak (Gl. 2.2) ist bei gewöhnlichen pH-Verhältnissen im GW nicht sehr wahrscheinlich ( $pK_a = 9.3$ , *Stumm & Morgan, 1996*).



Unter Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert Ammonium durch Nitrifikation zu Nitrat ( $NO_3^-$ ). Diese Reaktion erfolgt mikrobiell katalysiert in zwei Schritten (Gl. 2.3).



Ein weiterer Ammonium-Abbauprozess ist die Anaerobe Ammoniumoxidation (Gl. 2.4 und 2.5), abgekürzt Anammox (*Jetten, 2001*). *Mulder et al. (1995)* und *Vandegraaf et al. (1995)* beschreiben diesen Prozess bei der Abwasserreinigung. Des Weiteren wurde der Prozess in marinen Sedimenten quantifiziert (*Dalsgaard et al., 2003; Kuypers et al., 2003; Thamdrup & Dalsgaard, 2002*). In GW-Kontaminationen wurde dieser Prozess ebenfalls beschrieben, und zwar in abwasserbürtigen Kontaminationen (*Desimone & Howes, 1998; Ptacek, 1998*) sowie in einer Kokerei-Kontamination (*Torstensson et al., 1998*). Ob dieser Prozess aber eine bedeutende Rolle im GW spielt, ist bisher unklar.



Die Ausbreitung von Ammonium kann durch Sorption und durch Assimilation, d.h. den Einbau in organische Substanz verzögert werden. Die Sorption von Ammonium wird primär durch Kationenaustauschreaktionen kontrolliert (*Bjerg et al., 1995; Ceazan et al., 1989; Erskine, 2000; Ptacek, 1998*). Es gibt jedoch auch irreversible Sorptionsprozesse, die zu einer Fixierung von Ammonium durch den Einbau in Tonminerale, wie Illit und andere Zeolithsilikate führen (*Buss et al., 2004*). In Böden mit einem beträchtlichen Gehalt an Illit können 20-40 % des Gesamtstickstoffs fixiert werden (*Brady & Weil, 2002*).

Zur Beschreibung der Ammonium-Sorption wird häufig der Sorptionsisothermen-Ansatz verwendet. Die einfachste Form ist die lineare Regressionsgleichung (Henry-Isotherme):

$$K_d = \frac{S}{C} \quad 2.6$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{p} K_d \quad 2.7$$

mit	$K_d$	-	Henry-Verteilungskoeffizient [l/kg]
	$S$	-	Masse der sorbierten Substanz [mg/kg]
	$C$	-	Konzentration der Substanz im Wasser [mg/l]
	$R$	-	Retardationsfaktor [-]
	$\rho$	-	Feststoffdichte [kg/dm <sup>3</sup> ]
	$p$	-	Wassergehalt [-]

Der Vorteil der linearen Sorptionsisotherme ist die mathematische Einfachheit. Das ermöglicht die Überführung in einen Retardationsfaktor, der als Korrekturterm in die Transportgleichung integriert werden kann. Der Nachteil ist, dass durch den linearen Zusammenhang kein oberes Limit bei der Austauscherbelegung vorgegeben werden kann.

Mit der Freundlich-Isotherme kann ein exponentieller Zusammenhang zwischen sorbierter und gelöster Komponente beschrieben werden, so dass eine Limitierung des Austauschers vorgegeben werden kann, ohne die mathematische Einfachheit aufzugeben:

$$K_{Fr} = \frac{S}{C^n} \quad 2.8$$

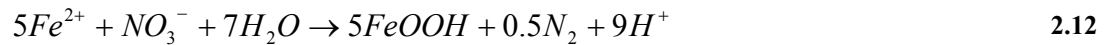
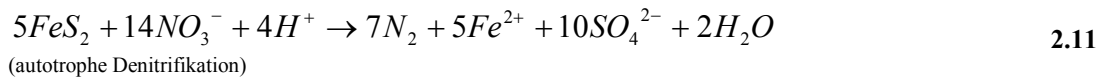
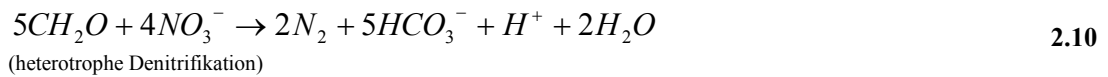
$$R = 1 + \frac{\rho}{p} n K_{Fr} C^{n-1} \quad 2.9$$

mit	$K_{Fr}$	-	Freundlich-Verteilungskoeffizient [l/kg]
	$n$	-	Freundlich-Konstante

Es gibt allerdings Gründe, die Anwendbarkeit dieses Ansatzes unter den Bedingungen der Sorption ionischer hydrophiler Spezies in Frage zu stellen (*Bethge & Brady, 2000*). Hauptmanko ist, dass keine Massenbilanzierung an den Austauschern erfolgt, wodurch Konkurrenzreaktionen um Bindungsplätze nicht berücksichtigt werden können (*Valocchi et al., 1981*). Aber auch andere Randbedingungen wie pH-Wert, Redoxpotential und Ionenstärke beeinflussen die Sorptionsprozesse, sind nicht berücksichtigt (*Merkel & Planer-Friedrich, 2002*). *Haerens (2002)* konnte für eine Ammoniumkontamination zeigen, dass der Henry-Verteilungskoeffizient räumlich und zeitlich variabel ist und in einer Spannbreite von fast zwei Zehnerpotenzen auftritt ( $K_d = 0,07-1,5$ ).

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Modellierung der Ammoniumsorption unter Anwendung der Kationenaustauschprozesse. Der Mechanismus selbst sowie die Umsetzung in der verwendeten Modellsoftware ist in Kap. 6.4.2.1 beschrieben.

**Nitrat** tritt primär im Abwasser auf oder als Produkt der Nitrifikation. Unter anoxischen Bedingungen kann es reduziert werden. Mögliche Elektronendonoren sind organischer Kohlenstoff aus organischem Material (Gl. 2.10), Sulfid-Schwefel (Gl. 2.11), Fe(II) (Gl. 2.12) und Methan (*Appelo & Postma, 2005*). Aus thermodynamischer Sicht liegen die bevorzugten Elektronendonoren bei der Nitratreduktion in der Reihenfolge organisches Material > Sulfid > Eisen(II) (*Stumm & Morgan, 1996*). Da die Reaktionen aber bakteriell katalysiert, und damit kinetisch kontrolliert sind, ist die Reihenfolge auch von den Reaktionsraten abhängig (*Appelo & Postma, 2005*).



Dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium, abgekürzt DNRA (Gl. 2.13) im GW ist zwar grundsätzlich möglich und auch beschrieben (*Bulger et al., 1989; Smith et al., 1991*), spielt aber normalerweise eine untergeordnete Rolle (*Appelo & Postma, 2005*).



Umfassende Erläuterungen zum allgemeinen Stickstoffkreislauf und den GW-typischen Prozessen sind z.B. in *Chapelle (2001)* zusammengefasst.

## 2.2 Fraktionierungsprozesse stabiler Isotopen von Ammonium und Nitrat

Die Fraktionierung der stabilen Stickstoff- und Sauerstoffisotopen in den verschiedenen Stickstoffspezies kann wertvolle Informationen zur Herkunft und zu Transformationsprozessen liefern.

Gemessene Isotopenwerte werden in der  $\delta$ -Schreibweise ausgedrückt. Für Stickstoff gilt:

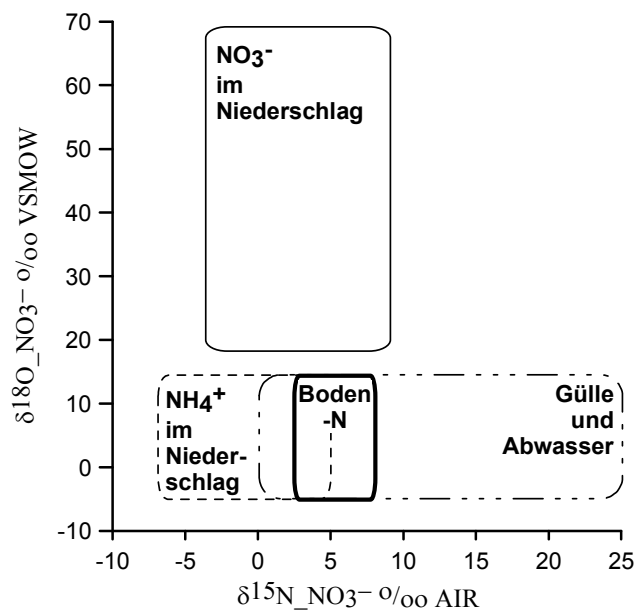
$$\delta^{15}N_{Probe} [\text{‰ vs. Luft - N}_2] = \left( \frac{\left( \frac{^{15}N}{^{14}N} \right)_{Probe}}{\left( \frac{^{15}N}{^{14}N} \right)_{Referenz}} - 1 \right) \times 1000 \quad 2.14$$

Die Referenz ist Luftstickstoff, der ein konstantes Verhältnis  $(^{15}N/^{14}N)_{Referenz} = 3,677e-3$  aufweist. Ein positiver  $\delta$ -Wert bedeutet eine  $^{15}N$ -Anreicherung in der Probe gegenüber der Referenz (in ‰), ein negativer Wert bedeutet eine Abreicherung. An- bzw. Abreicherung durch Fraktionierung bei einer beliebigen Reaktion werden mit dem kinetischen Anreicherungsfaktor  $\varepsilon$  (Gl. 2.15) bzw. dem kinetischen Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  (Gl. 2.17) angegeben.

$$\epsilon^{15}N_{\text{Reaktion}} = \left( \frac{\left( \frac{^{15}N}{^{14}N} \right)_{\text{Produkt}}}{\left( \frac{^{15}N}{^{14}N} \right)_{\text{Reaktant}}} - 1 \right) \times 1000 = \delta^{15}N_{\text{Produkt}} - \delta^{15}N_{\text{Reaktant}} \quad 2.15$$

$$\alpha^{15}N_{\text{Reaktion}} = \frac{\epsilon^{15}N_{\text{Reaktion}}}{1000} + 1 \quad 2.16$$

Nach *Kendall (1998)* lassen sich unter idealen Umständen die Quellen von Ammonium und Nitrat anhand ihrer stabilen Isotopensignaturen unterscheiden (Abb. 3). Allerdings führt eine Vielzahl von Reaktionen der N-Spezies zu Fraktionierungsprozessen.



**Abb. 3: Isotopenzusammensetzung verschiedener N-Quellen (aus *Kendall, 1998*)**

$^{15}\text{N}$ -Isotopenfraktionierung in Ammonium tritt bei Assimilation, Nitrifikation und Sorption/Desorption auf (Abb. 4). Assimilation, d.h. der Einbau von Ammonium in organische Substanz, ist gekennzeichnet durch einen Anreicherungsfaktor  $\epsilon = -16$  bis  $+1\%$  für terrestrische und  $-27$  bis  $0\%$  für aquatische Systeme, wohingegen die Mineralisation, d.h. der Abbau organischer Substanz keine Isotopenfraktionierung verursacht (*Sharp, 2007*). Bei der Nitrifikation liegt  $\epsilon$  im Bereich  $-29$  bis  $-9\%$  (*Delwiche & Steyn, 1970; Mariotti et al. 1981; Casciotti et al., 2003; Böhlke et al., 2006, Sharp, 2007*). Untersuchungen zur Sorption durch Tonminerale und künstliche Kationenaustauschssäulen zeigen den gegenteiligen Effekt einer Abreicherung von  $^{15}\text{N}$  im residualen Ammonium mit  $\epsilon = +1$  bis  $+11\%$  (*Delwiche & Steyn, 1970; Karamanos & Rennie, 1978*). *Böhlke et al. (2006)* konnten bei Untersuchungen eines Feldstandortes keine Isotopenfraktionierung durch Sorption nachweisen ( $\epsilon = 0\%$ ). In Analogie zu *Kopinke et al. (2005)* kann eine Isotopenfraktionierung durch Sorption (Ionenaustausch) nur an der Front einer Schadstofffahne stattfinden sowie bei der Dekontamination des Aquifers an der Rückseite der Schadstofffahne. Innerhalb der Schadstofffahne herrscht, wenn alle Sorptionsplätze belegt sind, ein Gleichgewicht zwischen Sorption und Desorption. Isotopenfraktionierung findet dort nicht statt.

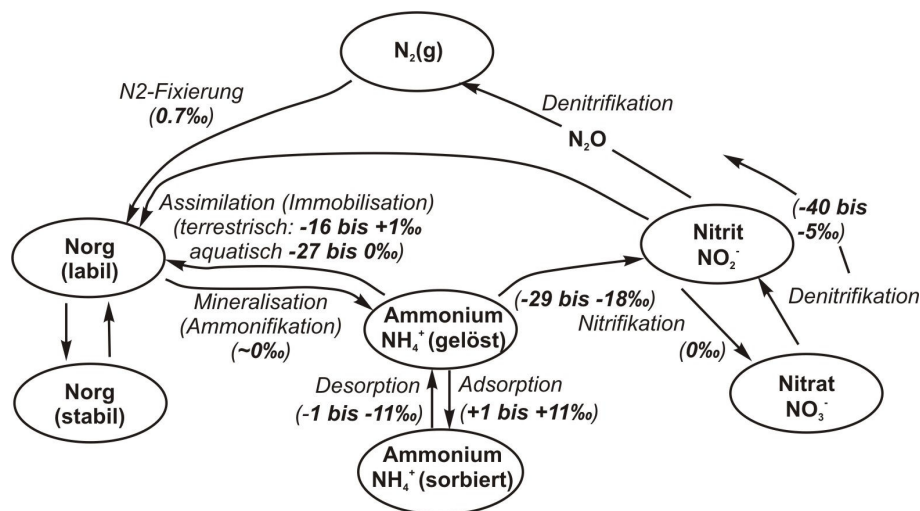


Abb. 4: Vereinfachtes Diagramm des Stickstoffkreislaufes (modifiziert nach Sharp, 2007). Die entsprechenden  $\delta^{15}\text{N}$ -Isotopenanreicherungs-faktoren sind in Klammern angegeben.

Bei der Untersuchung von Nitrat bietet sich die duale Isotopenstudie ( $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ ) an. Vor allem bei der Herkunftsanalyse von Nitrat hat sie Vorteile gegenüber der traditionellen, auf die Stickstoffisotopen beschränkte Analyse, da einige Nitratquellen in ihrer  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur überlappen (Bordeleau et al., 2008). GW-Studien zur Denitrifikation zeigen im Durchschnitt ein Fraktionierungsverhältnis  $\epsilon_{\text{N}}$ :  $\epsilon_{\text{O}} = 2:1$  (Böttcher et al. 1990; Cey et al., 1999, Mengis et al., 1999, Devito et al., 2000; Aravena & Robertson, 1998, Fukada et al., 2003). Die Anreicherungs-faktoren liegen dabei im Bereich  $\epsilon_{\text{N}} = -13.7$  bis  $-29.3\text{‰}$  und  $\epsilon_{\text{O}} = -6.9$  bis  $-18.3\text{‰}$ . Sharp (2007) gibt für  $\epsilon_{\text{N}}$  eine größere Spannbreite von  $-5$  bis  $-40\text{‰}$  an.

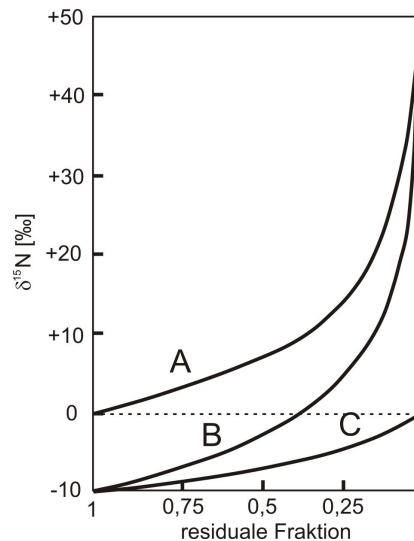
Die beschriebenen reaktiven Prozesse, mit Ausnahme von Adsorption und Desorption, sind alle metabolisch gesteuert oder kinetisch kontrolliert, so dass die Fraktionierung über Größenordnungen variieren kann, abhängig von Reaktionsraten und der Nährstoffverfügbarkeit (Sharp, 2007).

Das Ausmaß der reaktiven Prozesse, das sich in der Änderung der Isotopenfraktionierung ausdrückt, wird gewöhnlich durch Anwendung der klassischen Rayleigh-Gleichung in approximierter Form quantifiziert (Mariotti et al., 1982):

$\delta_R = \delta_{R,0} + \epsilon \cdot \ln f$ $f = \frac{C}{C_0}$	<b>2.17</b>
--	-------------

mit	$\delta_R$	-	Delta-Wert des residualen Nitrats [‰]
	$\delta_{R,0}$	-	initialer Delta-Wert vom Nitrat [‰]
	$\epsilon$	-	prozessspezifischer kinetischer Anreicherungs-faktor [‰]
	$f$	-	Fraktion (Restkonzentration) des residualen Nitrats
	$C$	-	Konzentration vom residualen Nitrat [mmol/l]
	$C_0$	-	initiale Konzentration vom Nitrat [mmol/l]

Die Anwendung der Rayleigh-Gleichung setzt ein geschlossenes und perfekt gemischtes Reservoir voraus.



**Abb. 5: Isotopenfraktionierung in Abhängigkeit von der residualen Fraktion des Reaktanten, beispielhaft mit einem kinetischen Fraktionierungsfaktoren  $\alpha=1,01$  (entspricht einem Anreicherungsfaktoren  $\epsilon=+10\text{‰}$ ) für  $^{15}\text{N}$  (modifiziert nach Gat, 1996). Kurve A zeigt die Entwicklung des Reaktanten mit abnehmender Konzentration, Kurve B zeigt das Produkt in einem offenen System, d.h. das Produkt wird aus dem System entfernt, Kurve C zeigt das Produkt im geschlossenen System.**

Abb. 5 veranschaulicht die Entwicklung der Isotopie des Reaktanten und des Produktes. In einem geschlossenen und perfekt gemischten System „übernimmt“ das Produkt bei vollständigem Umsatz die ursprünglichen Isotopie des Reaktanten (Kurve C in der Abbildung). Wird aber das Produkt aus dem System entfernt, z.B. durch eine hohe GW-Fließgeschwindigkeit, kann die Isotopie des Produktes weit höher als die ursprüngliche Isotopie des Reaktanten sein.

Die Integration von Fraktionierungsprozessen stabiler Isotope von Ammonium und Nitrat in reaktive Transport-Modelle erfolgte bisher nur von *Chen & MacQuarrie (2004)* für die Nitrifikation und die Denitrifikation.

## 3 Standortbeschreibung

### 3.1 Untersuchungsgebiet

#### 3.1.1 Lage und räumliche Gliederung

Das Untersuchungsgebiet liegt im Südosten von Berlin (Abb. 6). Die Grenzen werden durch die hydrogeologischen Verhältnisse bestimmt (Kap. 3.3). Die bedeutenden wasserwirtschaftliche Elemente sind die nördlich des Müggelsees gelegenen Brunnengalerien A, B, C, D und R des WW Friedrichshagen und das ehemalige Rieselfeld Münchehofe. Dazwischen befindet sich die sog. Krummendammer Heide. Als natürliche Vorfluter fungieren der Müggelsee, die Müggelspree, die Spree, das Neuenhagener Mühlenfließ (Erpe) und das Fredersdorfer Mühlenfließ. Der Unterlauf der Erpe erhält permanent zusätzliches Wasser über den Ableiter der Kläranlage Münchehofe.

Das Rieselfeld ist in drei Flächen unterteilt (Machnow, Plan A, Plan C), die während der Nutzung als Rieselfeld unterschiedlich bewirtschaftet wurden.

Die Lage der GW-Gütemessstellen ist im Anhang A. 1 dargestellt und die Stammdaten im Anhang A. 2 aufgelistet.

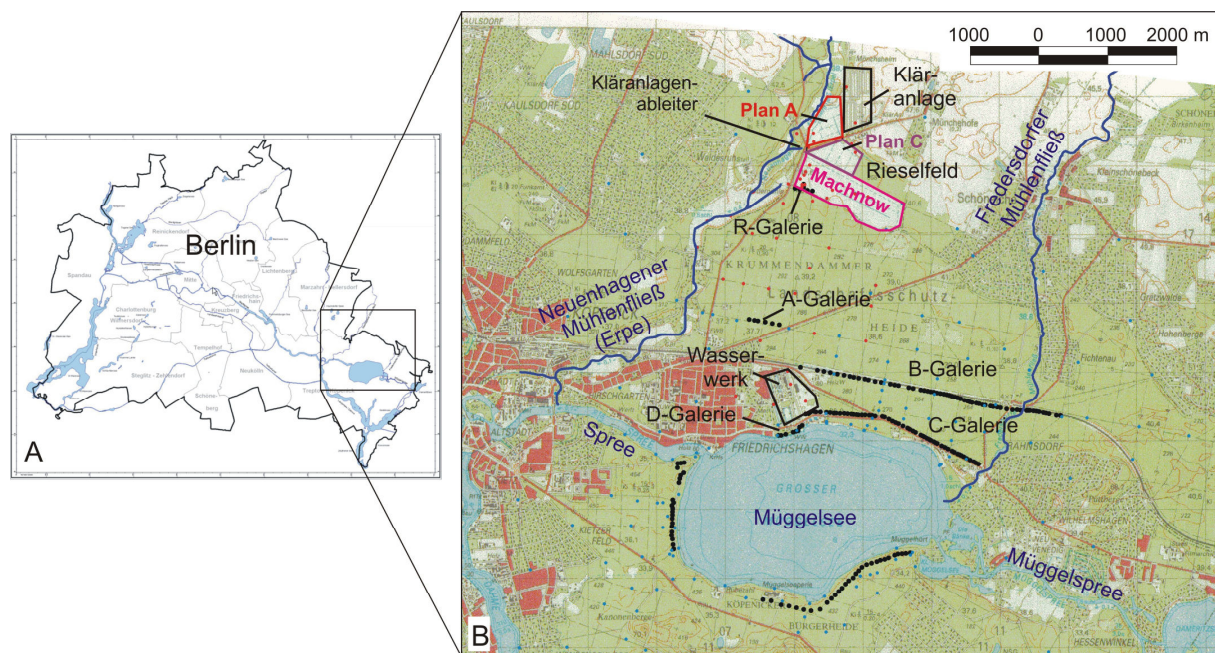


Abb. 6: Lage des Bearbeitungsgebietes (A) und detaillierte Übersicht der wichtigsten wasserwirtschaftlichen Elemente (B)

#### 3.1.2 Historie

Die wasserwirtschaftliche Nutzung des Gebietes ist einerseits durch die GW-Förderung an den WW-Brunnen geprägt, die in den Jahren 1904-1909 eingerichtet wurde, andererseits durch die Bewirtschaftung des Rieselfeldes, die im Jahr 1906 begann. Die Lage der Brunnengalerien blieb bis heute im Wesentlichen unverändert. Die Brunnen der R-Galerie waren zwischen 1998 und 2005 in Betrieb und dienten als Abwehrbrunnen hinsichtlich der Ammoniumkontamination.

Die Rieselfeldbewirtschaftung kann in zwei Phasen unterteilt werden:



1. Periode der Schwarzwasserverrieselung 1906-1976

Es wurden städtische Abwässer der Stadtbezirke Köpenick und Lichtenberg verrieselt. Mit der Industrialisierung stieg der Anteil der industriellen Abwässer. Von 1955 an war das Rieselfeld mengenmäßig überlastet, was zu einer Aufsättigung der Bodenzone führte, wodurch praktisch keine Reinigungsleistung mehr erreicht wurde.

2. Periode der Klarwasserverrieselung und Klärschlamm Lagerung 1976-1991

Nach der Inbetriebnahme der Kläranlage Münchehofe erfolgte die Stützung des GW-Dargebots durch Infiltration von Klarwasser. Dieses Klarwasser war immer noch stark mit Ammonium und Nitrat belastet. Die Beaufschlagungsmenge war etwa siebenmal geringer als zum Ende der Phase 1. Die Rieselfeldkapazität wurde dadurch nur zur Hälfte erreicht. Seit 1978 wurde vor allem Plan A zur Klärschlamm Lagerung und – entwässerung genutzt.

Die Rieselfeldbewirtschaftung ist detailliert in *BWB (1992)* zusammengefasst.

### 3.1.3 Forschungsprojekte

Mit dem Ziel, das Ammonium-kontaminierte GW bereits im GW-Körper aufzubereiten, wurden zwei Forschungsprojekte durchgeführt:

- NIDESI – F/E-Vorhaben „Entwicklung eines gekoppelten Nitrifikations-Denitrifikations-Verfahrens zur In-situ-Reinigung stark Stickstoff belasteter Grundwasserleiter“ (*BWB, 2000*)
- BIOXWAND – F/E-Vorhaben „BIOXWAND – Entwicklung und Erprobung einer Bio-Oxidationswand im Abstrom eines hoch mit Ammonium kontaminierten Grundwasserleiters“ (*BWB, 2004a*)

Dabei wurden Methoden entwickelt, das Ammonium im Anstrom der WW-Brunnen im Aquifer durch den Eintrag von Sauerstoff zu nitrifizieren. Gegenwärtig wird ein Pilotversuch zur Optimierung der Einlösung von Sauerstoff aus der Gasphase in das GW und der Nitrifikation durchgeführt.

### 3.2 Datenlage

Es stehen zahlreiche hydrodynamische, geochemische und hydrochemische Daten zur Verfügung, allerdings in unterschiedlicher zeitlicher und räumlicher Auflösung (Abb. 7).

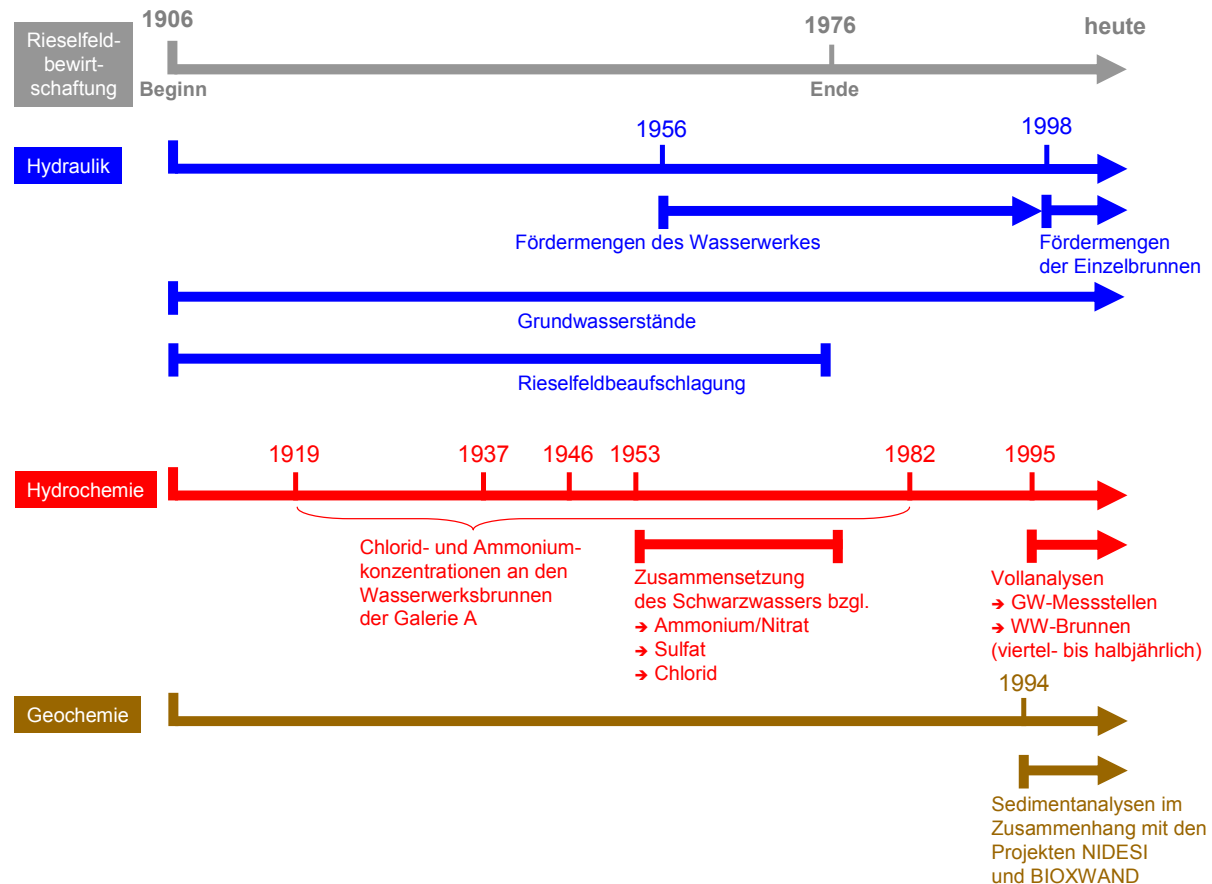


Abb. 7: Darstellung der zur Verfügung stehenden hydrodynamischen, hydrochemischen und geochemischen Daten im Untersuchungsgebiet

**GW-Stände** wurden von der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin und den Berliner Wasserbetrieben zur Verfügung gestellt und existieren für den Zeitraum 1908 bis heute in einer für die Untersuchungen ausreichenden räumlichen und zeitlichen Dichte. Die ersten zwei Jahre der Rieselfeldbewirtschaftung (1906/1907) fehlen. Zu Beginn des Messzeitraums betrug die Messstellendichte etwa 3 Messstellen/km<sup>2</sup> (entspricht 80 Messstellen), erhöhte sich dann aber permanent bis auf 8 Messstellen/km<sup>2</sup>. Es fanden zwischen 4 und 12 Messkampagnen im Jahr statt, mit Ausnahme der Zeit des 2. Weltkrieges bis 1947. Auf der Grundlage der verfügbaren GW-Stände ist es möglich, das GW-Regime in der Skala der saisonalen Variationen im gesamten Modellgebiet und -zeitraum zu erfassen.

Angaben zur Rieselfeldbewirtschaftung sind in *BWB (1992)* zusammengefasst und beinhalten die **Rieselfeld-Beaufschlagungsmengen** einzelner Jahre (1935, 1955-1973).

Ebenfalls von den Berliner Wasserwerken zur Verfügung gestellt wurden **WW-Fördermengen**. Sie sind seit 1956 als Jahressummen aller Galerien dokumentiert. Detaillierte Fördermengen der Einzelbrunnen existieren für den Zeitraum 1998 bis heute.

**Hydrochemische Daten** stehen bis 1994 nur sehr eingeschränkt zur Verfügung. Bezüglich der gütemäßigen Zusammensetzung des GW existieren lediglich sporadische Chlorid- und Ammonium-Analysen an den WW-Brunnen der A-Galerie für einzelne Jahre zwischen 1906 und 1981, seit 1981 dann jährliche Analysen (*BWB, 1992*). Die Zusammensetzung des verrieselten Abwassers (Schwarzwasser) ist nur hinsichtlich einiger ausgewählter Parameter, d.h. pH, Chlorid, Sulfat, KMnO-Verbrauch, Ammonium, Phenol und Teeröle, für den Zeitraum 1953 bis 1975 bekannt (*BWB, 1992*). Im Drainagewasser der Rieselfelder sind zusätzlich die Gehalte an Nitrit und Nitrat gemessen worden (*BWB, 1992*). Mit dem Projekt NIDESI zur In-situ-Vorreinigung des kontaminierten GW begann eine detaillierte GW-Überwachung, so dass seit 1995 viertel- bis halbjährliche Vollanalysen an ca. 80 Messstellen inklusive einer Reihe organischer Parameter zur Verfügung stehen.

Ebenfalls in diesem Zusammenhang fanden **geochemische Untersuchungen** zur Sedimentzusammensetzung und zu Wechselwirkungen von Ammonium mit dem Sediment statt (zusammengefasst in *BWB, 2000*). Die Sedimentbeprobung erfolgte allerdings räumlich sehr begrenzt. Die Proben stammen hauptsächlich von der NIDESI-Versuchsfläche am südwestlichen Rand des Rieselfeldes auf dem Machnow. Flächendeckende Sedimentanalysen auf dem Rieselfeld und im Abstrom des Rieselfeldes wurden nicht durchgeführt.

### **3.3 Geologie, Hydrogeologie und Hydrodynamik**

#### **3.3.1 Geologische und hydrogeologische Verhältnisse**

Morphologisch ist das Untersuchungsgebiet in die Barnim-Hochfläche im Norden und das Warschau-Berliner-Urstromtal im Süden gegliedert. Die Grenze zwischen beiden verläuft ungefähr in West-Ost- bis Nordwest-Südost-Richtung auf Höhe des nördlichen Randes des Rieselfeldes.

Als geologische Großstrukturen sind im Untersuchungsgebiet vor allem die elsterzeitlichen Rinnen von Bedeutung, die im Berliner Raum eine Ausdehnung von über 10 km erreichen, zwischen 1 und 5 km breit sind und hauptsächlich in Südwest-Nordost-Richtung streichen. Der Hauptteil des Untersuchungsgebietes liegt innerhalb einer solchen Rinne. Lediglich die Bereiche nördlich des Rieselfeldes sowie der Mündungsbereich des Fredersdorfer Mühlenfließes liegen außerhalb (siehe *Gossel, 1999*).

Der Aufbau der oberen Schichtenfolge im Untersuchungsgebiet reicht von quartären und tertiären unverfestigten Sedimenten im Hangenden bis zu prätertiären verfestigten Sedimenten im Liegenden. Die im Folgenden beschriebene Schichtenfolge beschränkt sich auf die untersuchungsrelevanten quartären und tertiären Schichten, die eine Gesamtmächtigkeit von ca. 250 m u. GOK haben, und folgt hauptsächlich den Angaben in *BWB (1992)*. Geologische Profile des Untersuchungsgebietes sind im Anhang A. 3 – A. 9 dargestellt.

#### **Holozän**

Als holozäne Ablagerungen finden sich vereinzelt äolische Fein- bis Mittelsande und in den Flusstälern verbreitet Torfe, Mudden und Schluffe.

#### **Pleistozän**

Die pleistozäne lithologische Abfolge ist durch folgendes Profil gekennzeichnet:

Weichsel-Geschiebemergel und -lehm	GWS 1
Glazifluviatile Saale-Nachschütt- bis Weichsel-Vor- (Nach-) schüttsande	GWL 1
Saale2-Geschiebemergel	GWS 2
Obere Sande des Holstein-Komplexes bis Saale- Vorschütt-Sedimente	GWL 2
Limnische Folge des Holstein-Komplexes	GWS 3
Elster2-Nachschütt-Bildungen bis untere fluviatile Holstein-Sedimente	GWL 3
Elster1-Vorschütt-Bildungen über Elster1- Geschiebemergel und Elster1-Nachschütt-Bildungen bis -Elster2-Vorschütt-Bildungen	

Die Verbreitung des **Weichsel-Geschiebemergel und -lehm** beschränkt sich auf die Hochfläche. Die Sedimente haben eine Mächtigkeit von 5-10 m und sind sehr sandig. Im Bereich des Erpetals sind sie erodiert.

Die **glazifluviatile Saale-Nachschütt- bis Weichsel-Vor-(Nach-) schüttsande** bildet den ersten Grundwasserleiter (GWL 1) und sind fein- bis grobsandig. Auf der Hochfläche ist seine Verbreitung möglich, aber aufgrund fehlender Bohrungen nur lokal belegt. Die Mächtigkeit beträgt auf der Hochfläche 2-16 m. Im Urstromtal ist der GWL 1 nur dort stratigraphisch sicher zuzuordnen, wo der Saale2-Geschiebemergel als Leithorizont noch vorhanden ist. Die Mächtigkeit wird mit maximal 20 m eingeschätzt.

Der **Saale2-Geschiebemergel** tritt flächendeckend nur im Bereich der Hochfläche auf und hat dort eine Mächtigkeit von 3-9 m. Im Urstromtal ist er fast völlig erodiert. Nur noch lokal ist er mit Mächtigkeiten zwischen 0,5-8,0 m vorhanden. Der Geschiebemergel ist tonig ausgebildet.

Die **oberen Sande des Holstein-Komplexes bis Saale-Vorschütt-Sedimente** bilden den 20-40 m mächtigen GWL 2 und sind sowohl im Bereich der Hochfläche als auch im Urstromtal verbreitet. Die Schichten bestehen hauptsächlich aus Mittelsanden, untergeordnet treten Grobsande bis Feinkiese auf. Gelegentlich kommen 0,5-10 m mächtige schluffige Feinsande vor. Diese scheinen in einem NE-SW streichenden Bereich zwischen Plan A und der A-Galerie sowie NW-SE streichend unter dem Machnow besonders häufig vorzukommen. In einem ENE-WSW streichenden Bereich unter Plan C und westlichem Machnow treten vereinzelt glazilimnische Schluffe auf. Die maximale Mächtigkeit beträgt 10-15 m.

Im Urstromtal bilden GWL 1 und GWL 2 einen zusammenhängenden GWL, den sog. Hauptgrundwasserleiter (HGWL).

Die limnische Folge des **Holstein-Komplexes** stellt den Liegendstauer des HGWL dar (GWS 3). Er hat eine Mächtigkeit von 7-22 m und ist tonig ausgebildet. Durch Sandeinlagerungen sowie Erosion treten im Urstromtal lokale Fehlstellen auf, die einen hydraulischen Kontakt zwischen Hauptgrundwasserleiter und tieferen Schichten ermöglichen.

Die **Elster2-Nachschütt-Bildungen bis unteren fluviatilen Holstein-Sedimente** bestehen aus Feinsanden, die mittelsandig, schluffig und sehr schwach grobsandig ausgebildet sein können. Sie sind flächenhaft im gesamten Untersuchungsgebiet verbreitet und haben eine Mächtigkeit von 15-40 m.

Die Basis der Elsterglazialrinnen wird von mächtigen Schluff-, Ton- und Geschiebemergellagen mit zwischengeschalteten Sandlagen gebildet. Die Schichten haben eine Gesamtmächtigkeit bis zu 150 m. Durch die teilweise vollständige Erosion der tertiären Schichten, sowie das teilweise vollständige Fehlen bindiger Sedimente, besteht lokal ein hydraulischer Kontakt zu prätertiären, Salzwasser führenden Schichten.

### **Tertiär**

Die tertiären Schichten beschränken sich im Untersuchungsgebiet hauptsächlich auf den oligozänen Rupelton, der Mächtigkeiten bis zu 80 m aufweist. Der Rupelton stellt die natürliche Salz- Süßwassergrenze dar, solange er nicht während der Entstehung der glazialen Rinnen erodiert wurde. Nur im nördlichen und südlichen Bereich des Untersuchungsgebietes, an den Flanken der glazialen Rinne, keilen die Sande der miozänen Mölliner Schichten und der oligozänen Cottbusser Schichten aus, die zum GWL 3 gehören.

Die hydrogeologische Bedeutung des GWL 1 auf der Hochfläche besteht in der Drainage der Niederschlagswässer in Richtung der beiden Vorfluter Erpe und Fredersdorfer Mühlenfließ. Aufgrund seiner sandigen Ausbildung schützt der Weichsel-Geschiebemergel nur bedingt den GWL 1 vor Verschmutzung. Erst der Saale2-Geschiebemergel stellt eine hydraulische Barriere dar und schützt den liegenden GWL 2 vor Verschmutzung.

Im Urstromtal befindet sich über den limnischen Sedimenten des Holstein-Komplexes der unbedeckte HGWL, der aus GWL 1 und GWL 2 gebildet wird, und eine Mächtigkeit bis zu 60 m hat. Der mittlere hydraulische Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  beträgt  $3\text{-}5\text{e-}4$  m/s, allerdings ist der HGWL sehr heterogen aufgebaut. Im Bereich der R-Galerie, unmittelbar im Abstrom von B17/80UP, tritt in ca. 30 m u. GOK eine bis zu 5 m mächtige Beckenschlufflinse auf, die zu einer Verringerung der effektiven GWL-Mächtigkeit auf ca. 30 m führt. Die oben beschriebenen Zonen mit erhöhtem Feinsandanteil im GWL 2 haben einen tiefengemittelten Durchlässigkeitsbeiwert von  $1\text{-}3\text{e-}4$  m/s.

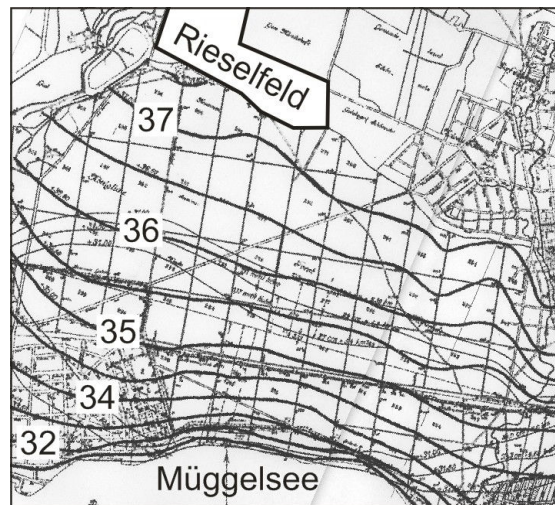
Die Süß-Salzwassergrenze liegt im Bereich der B- und C-Galerie nur einige Meter unterhalb der Holstein-Interglazialschichten (BWB, 1995a).

Der im Bereich der Erpeniederung auftretende großflächige Niedermoor-Torfhorizont hemmt als GW-Geringleiter die Infiltration von Erpewasser. Im Bereich der Heidemühle und oberstromig ist der Torfhorizont nicht ausgebildet. Stattdessen ist die Gewässersohle dort sandig (BWB, 1994). Wasserbauliche Maßnahmen am Erpebett im Zusammenhang mit der Klarwasserableitung aus der Kläranlage Münchehofe führten zu einer Vertiefung der Erpe-sole und einer streckenweisen Ausräumung des Torfhorizontes (BWB, 1995a)

### **3.3.2 Hydrodynamische Verhältnisse**

Die natürlichen GW-Fließverhältnisse, wie sie vor der Inbetriebnahme des Rieselfeldes und der WW-Brunnen herrschten, waren durch die topographischen Verhältnisse im Gebiet bestimmt. Auf dem GW-Gleichenplan in Abb. 8 ist zu erkennen, dass die Fließrichtung von NNE nach SSW gerichtet war. Das entspricht dem topographischen Gradienten von der topographisch höher liegende Barnim- Hochfläche in Richtung des tiefer liegenden Urstromtals mit dem Müggelsee und der Spree. Inwiefern das Neuenhagener Mühlenfließ (Erpe) und das Fredersdorfer Mühlenfließ diese Verhältnisse durch In- oder Exfiltration beeinflussten, ist nicht bekannt. Allerdings zeigt Abb. 8 Hinweise dafür, dass beim Fredersdorfer Mühlenfließ im Übergangsbereich vom Barnim zum Urstromtal (mittlerer rechter Bereich der Abbildung)

infiltrierende Verhältnisse herrschten, die GWH in diesem Bereich also durch Zustrom vom Fredersdorfer Mühlenfließ gestützt wurde.



**Abb. 8: GW-Gleichenplan von April 1905; Zahlen – GWH in mNN; Quelle: Archiv der BWB – Städtische Wasserwerke Berlin, Umbauwerke Müggelsee, Übersichtsplan der beobachtungsrohre im Bereich der königlichen Forst Köpenic von den Köpenicker Erpewiesen bis zum Flakensee, Dez. 1905**

Mit der fast zeitgleichen Inbetriebnahme der Trinkwasserförderung aus GW-Brunnen sowie des Rieselfeldbetriebes zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden die natürlichen GW-Fließverhältnisse im Untersuchungsgebiet tief greifend anthropogen überprägt. Einerseits führte die Trinkwasserförderung über die WW-Brunnen seit 1904 zu einer GW-Absenkung unter das Niveau der Vorfluter und damit zu einer Umkehr der Fließverhältnisse von den Vorflutern in Richtung der Brunnen, der so genannten Uferfiltration. Andererseits erfolgte durch die Abwasserverrieselung auf den Rieselfeldflächen seit 1906 eine Erhöhung des GW-Spiegels. Die Auswirkungen auf die Grundwasserhöhe (GWH) und dementsprechend auf die GW-Fließverhältnisse sind in Abb. 9 exemplarisch für zwei Zeitpunkte dargestellt. Im Jahr 1908 sind die Beaufschlagungsmengen auf das Rieselfeld noch vergleichsweise gering (siehe Abb. 43), so dass eine allgemeine Absenkung durch die Wasserentnahme an den Brunnengalerien als anthropogene Einflussgröße dominiert. Im Jahr 1975 hingegen erfolgte die maximale Rieselfeldbeaufschlagung, was zu einer allgemeinen Erhöhung der GWH im Nahbereich des Rieselfeldes führte. Der Verlauf der GW-Gleichen im Jahr 1975 zeigt, dass es durch die Abwasserverrieselung nicht zur Entstehung einer Wasserscheide im Bereich des Rieselfeldes kam. Es ist also anzunehmen, dass während der Rieselfeldbewirtschaftung kein nach Norden gerichteter hydraulischer Gradient existierte, der zu einer Schadstoffausbreitung nach Norden führen konnte. Auch laterale Strömungskomponenten sind zumindest nahe dem Rieselfeld gering.

Mit Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung im Jahre 1976 ging der GW-Stand im Nahbereich des Rieselfeldes zurück und ist seitdem ausschließlich durch die Betriebsweise an den WW-Brunnen beeinflusst.



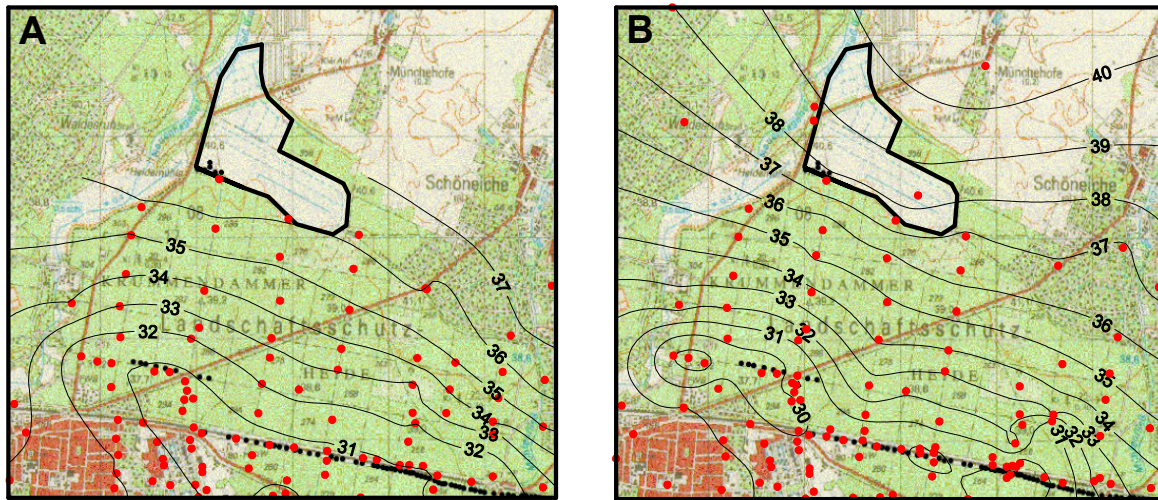


Abb. 9: GW-Gleichenpläne der Stichtage 04.03.1908 (A) und 15.05.1975 (B); Fläche mit schwarzem Rand – Rieselfeld; schwarze Punkte – aktuell existierende WW-Brunnen; rote Punkte – für den Gleichenplan berücksichtigte Messstellen; Zahlen – GWH in mNN

Von 1998-2005 waren Abwehrbrunnen (R-Galerie) am südwestlichen Rand des Machnow in Betrieb. Deren Einzugsgebiet erfasste den Bereich des westlichen Rieselfeldes und der unmittelbar westlich daran anschließenden Bereiche in einem ca. 1000 m breiten Streifen (*BWB*, 2001).

Durch die laterale Ausrichtung der Brunnengalerien des WW, relativ zur Hauptfließrichtung des GW, haben die variablen Fördermengen an den Brunnen (Anhang A. 25) einen großen Einfluss auf die GW-Fließrichtung, vor allem im Nahbereich der Brunnen.

Der Einfluss der beiden, die Rieselfeldfläche flankierenden Oberflächengewässer Erpe und Fredersdorfer Mühlenfließ hinsichtlich der Beeinflussung des GW-Fließgeschehens durch eine GW-Speisung scheint gering zu sein. Zwar wurden für die Erpe in einem Abschnitt vom nördlichen Rand des Machnow bis 2500 m flussabwärts Infiltrationsraten im Bereich von 6500 bis 8000 m<sup>3</sup>/d abgeschätzt (*BWB*, 1994), diese große Menge erscheint allerdings fraglich. Die umliegenden Oberflächengewässer liegen vollständig im Einzugsgebiet der WW-Brunnen. Die Erpe speziell liegt hauptsächlich im Einzugsgebiet der A-Galerie. Wenn man bedenkt, dass die Brunnenförderrate der A-Galerie nur ca. 5000 m<sup>3</sup>/d beträgt, hieße das, dass an der A-Galerie ausschließlich Erpe-bürtiges GW gefördert wird. Das restliche Erpe-Infiltrationswasser (1500-3000 m<sup>3</sup>/d) müsste entsprechend noch durch die anderen Galerien erfasst sein. Demgegenüber zeigen die chemischen Verhältnisse, dass das geförderte GW der A-Galerie aus dem Bereich des Rieselfeldes stammt.

Fredersdorfer Mühlenfließ und Rieselfeld stehen in keinem direkten Zusammenhang. Doch stellt das Fredersdorfer Mühlenfließ eine hydrologische Randbedingung in dem, in dieser Arbeit vorliegendem GW-Modell dar. Daher muss berücksichtigt werden, dass das Fließ im Streckenabschnitt unterhalb der Barnim-Hochfläche seit den 1990er Jahren im Sommer regelmäßig trocken fällt. Sinkende GW-Stände auf der Barnim-Hochfläche führen zu einem verringerten Basisabfluss im Fredersdorfer Mühlenfließ. Da im Urstromtalbereich ohnehin aufgrund einer Wasserspiegeldifferenz von ca. 2 m zwischen Fließ und GW Infiltration ins GW stattfindet, reicht der Abfluss vor allem in den Sommermonaten nicht aus und das Fließ fällt trocken (*Nützmann & Mey*, 2007).

Wie schon in *BWB* (1995b) festgestellt wurde, bestehen in einigen Bereichen nach oben gerichtete Gradienten zwischen den Aquiferen oberhalb und unterhalb des Holstein-Horizonts. Ein GW-Aufstieg kann in diesen Bereichen nicht ausgeschlossen werden, sollten

geologische Fenster im Holstein existieren. Potenzielle Bereiche befinden sich alle im Einzugsgebiet nördlich der B-Galerie im Umfeld der Messstellen B34/75, B50/75, B8/66 bzw. zwischen den Galerien B und C im Bereich der Messstelle B7/95.

### **3.4 Geochemie**

Die im Folgenden beschriebenen geochemischen Daten wurden im Zusammenhang mit dem NIDESI-Projekt erhoben. Die untersuchten Feststoffproben stammen fast ausschließlich von einem Versuchsfeld am südwestlichen Rand des Machnow (Abb. 6), das mit einer Fläche von ca. 4 ha nur einen relativ kleinen Bereich im Untersuchungsgebiet darstellt und deshalb nicht repräsentativ für das gesamte Untersuchungsgebiet sein kann, auch wenn sich die geologischen Verhältnisse im Gebiet nicht sehr stark unterscheiden. Die Feststoffproben wurden ausschließlich kontaminierten Bereichen entnommen, so dass keine Aussagen zu den geochemischen Verhältnissen in den unbelasteten Bereichen möglich sind.

#### **3.4.1 Mineralbestand**

Die Sedimente der gesättigten Zone bestehen hauptsächlich aus Quarz (72-82%), Plagioklasen (5-9%), Kalifeldspäten (7-11%), Calcit (2-6%), chloritisierten Glimmern (1%). Die Gehalte an Schwermineralen (Titanit, Amphibol, Turmalin), Tonmineralen und Glaukonit liegen unter 1% (*FUGRO, 2000*).

Die in der Fraktion < 5 µm gemessenen Tonminerale bestehen hauptsächlich aus Illit (3-19%) und untergeordnet aus Montmorillonit (<1-7%), Saponit (<1-7%), Chlorit (1-4%) und Kaolinit (<1-2%).

Geogene organische Bestandteile sind dispers in den Sanden enthalten und korrelieren makroskopisch mit feinklastischerem Material. Sie bestehen aus teilweise mehrere Millimeter großen Xyliten sowie humosen Komponenten.

Im GW-Spiegelschwankungsbereich wurden mineralische Belege festgestellt, die auf Fe(III)-oxide (Ferrihydrit, Goethit, Hämatit) zurückgeführt werden.

#### **3.4.2 Organisches Material**

Die gemessenen Gehalte an organischem Material (OM) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ferner wurden Elutionsversuche zum DOC-Lösungsverhalten aus OM mit verschiedenen Elutionsmitteln durchgeführt (*FUGRO, 2000*). Die Untersuchungen zeigen, dass die Einlösung unter aeroben Verhältnissen generell stärker ist als unter anaeroben Verhältnissen (Tab. 1).

#### **3.4.3 Kationenaustauschkapazität (KAK)**

In *FUGRO (2000)* ist für die Austauscherbelegung der Kationen Ca, Mg, Na und K (ohne den Ammoniumanteil) eine KAK zwischen 1,3-16,7 mmol(eq)/kg TS angegeben. Im Mittel liegt dieser Wert bei 3-5 mmol(eq)/kg TS. Es besteht eine negative Korrelation zwischen KAK und Durchlässigkeitsbeiwert, was auf den erhöhten Gehalt an Tonmineralen in der feinkörnigen Fraktion zurückgeführt wird. An einer Probe aus dem anaeroben Bereich der Schadstofffahne (Messstelle FRI0396, siehe Anhang A. 1) wurde die Kationenverteilung am Austauscher gemessen und mit folgender Verteilung angegeben: Kalzium 68%, Mg 7%, K 5%, Na 20%.



Die Menge an austauschbarem Ammonium wird mit 3-5 mgN/kg TS, austauschbares Eisen mit 11 mg/kg TS und austauschbares Mangan mit 25 mg/kg TS angegeben.

Tab. 1: Gemessene TOC- und C<sub>org</sub>-Gehalte sowie eluierbares DOC in Sedimenten unterhalb des Rieselfeldes

	TOC [mg/kg TS]	C <sub>org</sub> [%]	DOC [mgC/kg TS]			Literaturquelle
ungesättigte Zone	-	0,34-5,14 (0-1 m)	-			BWB (1992)
		0,03-0,55 (1-5 m)				
gesättigte Zone	100-300 in kohleführenden Horizonten maximal 15000	-	Elutionsmittel	anaerob	aerob	FUGRO (2000)
			Aqua dest.	50	250-450	
			0,1 M NaOH	100-130	350-950	
			0,1 M Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100-130	330-1050	

### 3.4.4 Eisenminerale

Die Eisenbindungsformen wurden nach dem Verfahren von *Förstner & Calmano (1982)* bestimmt (*FUGRO, 2000*). Der Gesamteisengehalt liegt zwischen 890-1890 mg/kg TS. Diese Menge teilt sich in 200-300 mg/kg TS leichtreduzierbare, 200-300 mg/kg TS mäßig reduzierbare, 5-30 mg/kg TS organische und sulfidische, 11 mg/kg TS austauschbare und 0,2 mg/kg TS karbonatische Phase auf. Als häufigste Mineralphasen kommen entsprechend die Fe(III)-oxide/-hydroxide Ferrihydrit, Goethit und Hämatit infrage. Eine genauere Untersuchung der Mineralmodifikationen erfolgte nicht.

### 3.4.5 Manganminerale

Ebenfalls nach dem Verfahren von *Förstner & Calmano (1982)* wurden die Manganbindungsformen bestimmt (*FUGRO, 2000*). Der Gesamt Mangangehalt liegt zwischen 25 und 200 mg/kg TS und teilt sich in 8-100 mg/kg TS leichtreduzierbare und jeweils 5 mg/kg TS mäßig reduzierbare, austauschbare und karbonatisch gebundene Phase auf.

### 3.4.6 Karbonat

Die Gehalte an Calcit im Sediment liegen zwischen 2 und 6 % (*FUGRO, 2000*). Es wurde nicht untersucht, ob separate Eisen- und Mangan-Karbonatminerale gebildet werden (Siderit, Rhodochrosit) oder Calcit-Mischkristallen.

## 3.5 Hydrochemie

Aus dem Zeitraum vor 1980 existieren nur spärliche Aufzeichnungen zu Chlorid- und Ammoniumgehalten im geförderten Wasser der A-Galerie des WW. Eine intensive Bewertung der GW-Beschaffenheit im WW-Einzugsgebiet begann erst in den 1980er Jahren, wobei die ausgewerteten Daten teilweise bis zum Jahr 1976 zurückreichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in *BWB (1992)* zusammengefasst.

Im Folgenden ist, soweit verfügbar, die historische und rezente Verteilung der hydrochemischen Parameter beschrieben, welche für die Beurteilung der hydrogeochemischen Prozesse (siehe Kap. 5) sowie die numerische Modellierung (siehe Kap. 6) relevant sind.

### 3.5.1 Chlorid

Die Entwicklung der Chlorid-Konzentrationen an der A-Galerie ist in Tab. 2 dargestellt. Sie zeigt eine permanente Zunahme der Konzentration, bis Anfang der 1980er Jahre das Maximum erreicht wurde, welches der primären Abwasser-Konzentration entsprach. Aus handschriftlichen Aufzeichnungen geht hervor, dass es seit Mitte der 1980er Jahre zu einer Abnahme der Konzentrationen kam, mit Werten bis 140 mg/l im Jahr 1994.

Tab. 2: Chloridkonzentration an den WW-Brunnen der Galerie A, nach *BWB (1992)* und aus handschriftlichen Aufzeichnungen

Jahr	Konzentration (mg/l)
1919	26
1937	43
1946	106
1953	126
1982	180-200
1985	max. 140

Die Situation im Anstrom der Brunnen stellte sich in diesem Zeitraum folgendermaßen dar. Es ist anzunehmen, dass der GWL unterhalb des Rieselfeldes aufgrund der maximalen Beaufschlagung in den 1970er Jahren bis zum Ende der Bewirtschaftung im Jahr 1976 eine maximale Chlorid-Belastung aufwies. Noch 1981 wurden unterhalb des Machnow und auf der Fließstrecke bis kurz vor den Brunnen Konzentrationen bis 170 mg/l gemessen, die erst ab einer Teufe von 35 m bis auf 110 mg/l zurückgingen. Im Zeitraum bis 1989 verringerten sich die Chloridgehalte am Südrand des Machnow bis auf die Hintergrundkonzentration von ca. 20 mg/l und 300 m weiter im Abstrom des Rieselfeldes bis auf Werte um 50 mg/l. In 1000 m Entfernung vom Rieselfeld lagen die Werte noch bei 100-120 mg/l.

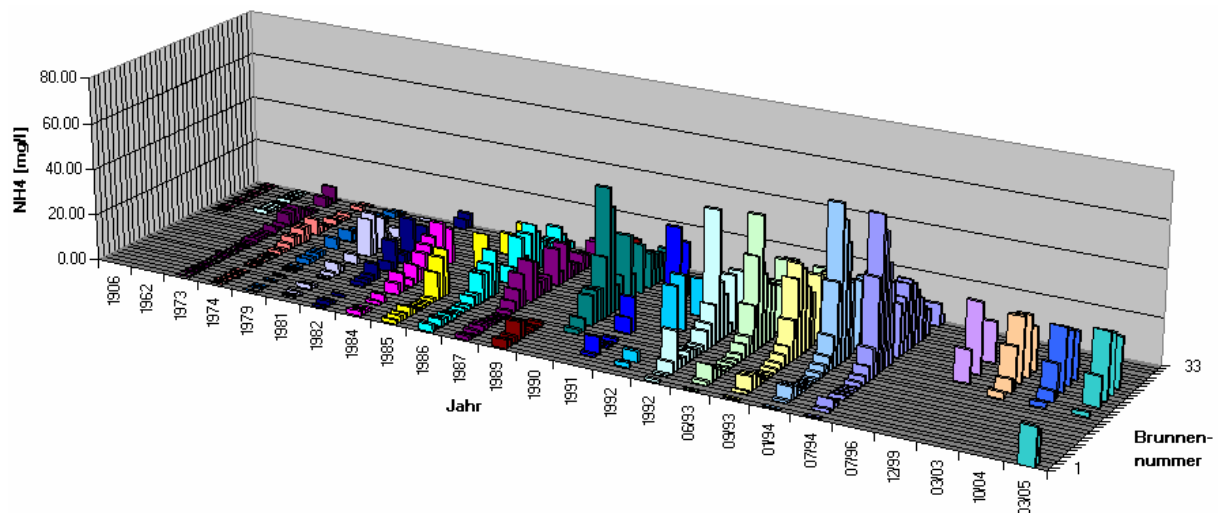
Die höchsten Konzentrationen an den WW-Brunnen traten also in den 1980er Jahren auf und nehmen seitdem ab. Die Rückseite der Fahne befindet sich aktuell direkt im nördlichen Anstrom der Galerien A und B. Wie im Anhang A. 10 zu erkennen ist, sind die Konzentrationen im Abstrom des Rieselfeldes zwar lokal noch gegenüber der Hintergrundkonzentration erhöht, allerdings mit abnehmender Tendenz. Die Chlorid-Konzentration im Bereich des Rieselfeldes liegt auf Hintergrund-Niveau, mit Ausnahme einzelner lokaler Bereiche.

Die nahe der Erpe flach ausgebauten Messstellen (B4/95, B5/95, B6/95, B38/75OP, siehe Anhang A. 1) zeigen, zumindest zeitweise, erhöhte Chloridkonzentrationen (Anhang A. 10).

### 3.5.2 Ammonium

1976 lag die Ammoniumkonzentration unterhalb des Rieselfeldes und abstromig bis in 600 m Entfernung im tiefengemittelten Durchschnitt bei 40 mg/l und reichte bis in eine Tiefe von mehr als 35 m. 400 m weiter südlich lag der Durchschnitt noch bei 30 mg/l und unmittelbar vor den Brunnen bei ca. 10 mg/l. Die Untersuchungen im Jahr 1980 ergaben maximale Konzentrationen bis 70 mg/l im mittleren GWL unterhalb des Rieselfeldes. Im Abstrom des Rieselfeldes war der obere GWL stärker kontaminiert als der unter GWL. 1987 wurden die höchsten Konzentrationen unterhalb des Rieselfeldes im unteren Teil des mittleren und südlichen Machnow mit Werten zwischen 50 und 100 mg/l gemessen. Die Kontamination im Abstrom war eher gleichmäßig verteilt, mit weniger als halb so hohen Konzentrationen wie unter dem Rieselfeld. Im Jahr 1992 befand sich die Hauptkontamination mit einer teufenmäßigen Zunahme der Konzentration bis auf über 60 mg/l in 33 m unter dem mittleren Machnow und vom westlichen Teil des Rieselfeldes bei Plan C über den westlichen Abstrom bis zu den Brunnen.

Für den Zeitraum bis 1992 lässt sich zusammenfassend abschätzen, dass der westliche Bereich des Rieselfeldes mit seinem Abstrombereich stärker belastet war als der östliche Bereich. Das ist einerseits auf die größere Rieselfeldfläche des westlichen Teils mit Plan A, Plan C und westlichem Machnow zurückzuführen. Andererseits war der Input auf dem östlichen Machnow seit 1981 nicht mehr so hoch, wohingegen im westlichen Bereich auf dem Plan A nach der eigentlichen Schwarz- und Klarwasserverrieselung noch bis Ende der 1980er Jahre eine Beaufschlagung mit Flüssigschlamm erfolgte.



**Abb. 10: Ammoniumkonzentrationen an den Brunnen der Galerie A im Zeitraum 1906-2005. Es ist zu beachten, dass die Zeitachse nicht kontinuierlich ist, sondern nur die Jahre dargestellt sind, in denen Messungen vorliegen.**

An den WW-Brunnen der A-Galerie zeigten sich erstmals erhöhte Ammoniumkonzentrationen in den 1960er Jahren (Abb. 10). Bis Ende der 1980er Jahre lagen dann die maximalen Werte bei 15-20 mg/l. Anfang der 1990er Jahre erfolgte dann ein Konzentrationssprung auf Maximalwerte bis 66 mg/l. Bis Ende der 1990er Jahre sank die Maximalkonzentration auf Werte um 25-30 mg/l, die bis 2005 konstant auf diesem Niveau blieben.

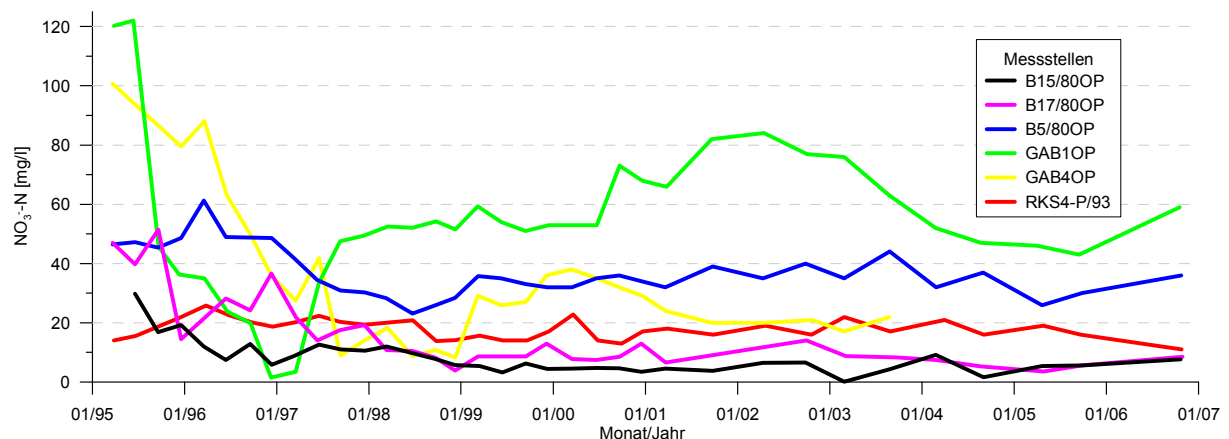
Im Zeitraum 1995-2005 fanden sich, wie im Anhang A. 11 zu erkennen ist, die höchsten Ammoniumkonzentrationen vereinzelt oberflächennah bis 10 m Tiefe im westlichen Bereich des Rieselfeldes sowie im westlichen Abstrom, in 10 bis 20 m Tiefe unter dem gesamten

Rieselfeld, in 20 bis 30 m Teufe am Südwestrand des Rieselfeldes sowie im westlichen Abstrom und in 30 bis 50 m Teufe vor allem im Abstrom des Rieselfeldes. Die stärkste Kontamination befand sich noch 2006 unterhalb des Rieselfeldes mit Konzentrationen über 80 mgN/l. Oberflächennah, bis 10 m Teufe unter dem Rieselfeld, kommt in der Mehrzahl der Messstellen praktisch kein Ammonium vor. Solche Verhältnisse herrschen auch in einer Teufe von 20-30 m am Nordrand des Rieselfeldes und ab 40 m Teufe unter dem gesamten östlichen Rieselfeld. Über den Zeitraum 1995-2005 ist keine wesentliche Verlagerung der Ammoniumfahne zu erkennen.

### 3.5.3 Nitrat

Zwischen 1980 und 1992 lagen die Nitratkonzentrationen unterhalb des Rieselfeldes in den oberflächennahen Bereichen des GWL (bis ca. 9 m Teufe) auf einem permanent hohem Niveau mit Werten bis zu 350 mgN/l. Diese Nitratkontamination war wahrscheinlich hauptsächlich auf das Rieselfeldareal beschränkt. Wie weit sie in den Abstrom reichte, lässt sich nicht rekonstruieren.

Die Nitratverteilung ändert sich bis 2005 grundsätzlich nicht (Anhang A. 12). Nur die Maximalkonzentrationen verringern sich, im Jahr 1995 auf max. 125 mgN/l und 2000 und 2005 auf max. 100 mgN/l. In Abb. 11 sind die Konzentrationsverläufe einzelner repräsentativer Rieselfeld-Messstellen dargestellt. Sie zeigen fast überall einen abnehmenden Trend bis 1998, dann aber relativ konstante Konzentrationen auf unterschiedlich hohem Niveau in einer Spannbreite von 5-40 mgN/l. Eine abweichende Charakteristik zeigt die Messstelle GAB1OP (Lage siehe Anhang A. 1). Dort nimmt die Konzentration bis 1997 rapide ab, steigt dann wieder an, ohne aber die ursprüngliche Konzentration zu erreichen und schwankt dann um einen vergleichsweise hohen Wert von 60 mgN/l.



**Abb. 11: Zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentration im GW unterhalb des Rieselfeldes an ausgewählten, repräsentativen Messstellen für den Zeitraum 1995-2006**

Weiteres Nitrat ist noch in einigen flachen Messstellen im Abstrom zu finden. Die auffallend hohe Nitratkonzentration im südwestlichen Bereich (Messstelle Fr20) scheint allerdings, unter Berücksichtigung der GW-Strömungsverhältnisse, nicht mit der rieselfeldbürtigen Kontamination im Zusammenhang zu stehen.

In tieferen Bereichen unterhalb 10 m u. GOK liegen die Nitratkonzentrationen fast ausschließlich im Bereich der Hintergrundkonzentration, teilweise auch darunter.

### 3.5.4 Gelöster Sauerstoff

Wie im Anhang A. 13 dargestellt, finden sich systematisch hohe Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff ausschließlich im Bereich 0-10 m unterhalb des Rieselfeldes. Ansonsten herrschen im gesamten Aquifer fast ausschließlich anoxische Verhältnisse, sowohl innerhalb als auch außerhalb der Kontamination. Die erhöhten Konzentrationen im tieferen GWL lassen sich mit Messfehlern erklären, zumal sie fast ausschließlich temporär sind und die Messstellen sehr hohe Ammoniumkonzentrationen aufweisen. Auffallend ist die am mittleren südlichen Rand des Rieselfeldes gelegene Messstelle B5/80UP (30-40 m u. GOK), die sowohl 2004 als auch 2005 vergleichsweise hohe Konzentrationen zeigt. Die unmittelbar unterhalb der Erpe verfilterten Messstellen B5/94 und B6/94 weisen ebenfalls hohe Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff auf.

### 3.5.5 DOC

Im gesamten oberflächennahen Bereich unterhalb des Rieselfeldes bis 20 m u. GOK, sowie im Abstrombereich bis 50 m u. GOK, sind die DOC-Konzentrationen gegenüber den Hintergrundwerten (2-4 mg/l) erhöht (Anhang A. 14). Die höchsten Konzentrationen (max. 30 mg/l) treten direkt unterhalb des Rieselfeldes auf. Die Rieselfeldmessstellen zeigen über den gesamten Zeitraum von 1995-2006 konstant hohe DOC-Konzentrationen (Abb. 12).

Unmittelbar südlich des Rieselfeldes nimmt die DOC-Konzentration rapide ab, auf Werte zwischen 5 und 10 mg/l, und bleibt dann abstromig bis zu den WW-Brunnen auf konstantem Niveau.

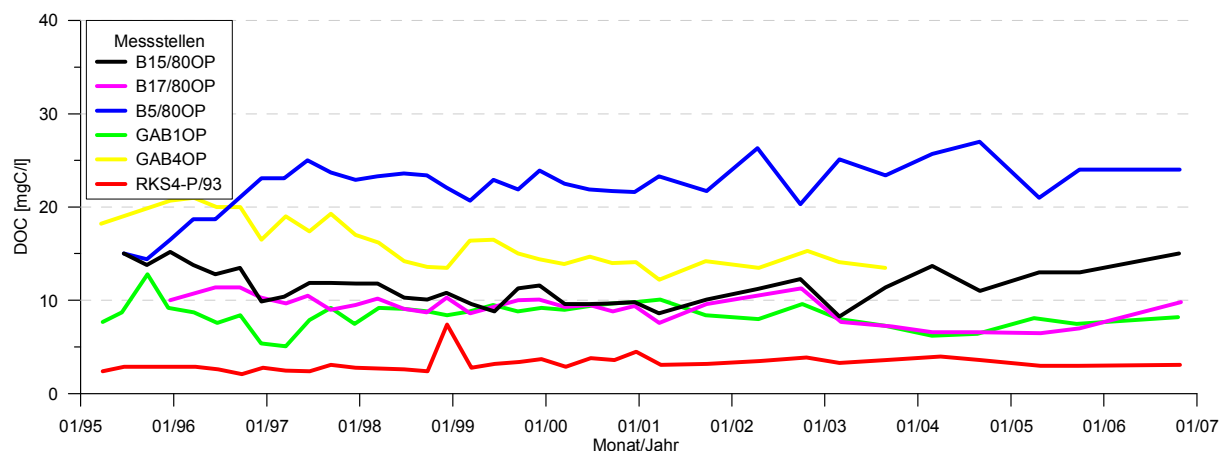


Abb. 12: Zeitliche Entwicklung der DOC-Konzentration im GW unterhalb des Rieselfeldes an repräsentativen Messstellen für den Zeitraum 1995-2006

### 3.5.6 Mangan

Die Mangan-Verteilung im Untersuchungsgebiet ist im Anhang A. 15 dargestellt. Die Hintergrundkonzentration liegt bei 0,2-0,3 mg/l. Direkt unterhalb des Rieselfeldes in 0-10 m u. GOK wurden geringere Konzentrationen im Vergleich zu den Hintergrundwerten gemessen. Gleichzeitig treten in dieser Tiefe, vor allem im nördlichen und westlichen Bereich des Rieselfeldes, auch hohe Konzentrationen auf, die weit über der Hintergrundkonzentration liegen. Auffallend ist die Konzentrationsabnahme im Beobachtungszeitraum im oberflächennahen Bereich.

Ab einer Teufe von 10 m steigen die Konzentrationen unter dem Rieselfeld stark an, teilweise bis auf 10 mg/l. Unterhalb von 20 m u. GOK nehmen die Konzentrationen dann teilweise wieder bis auf Hintergrundniveau ab, lokal bleiben die Konzentrationen aber hoch.

Im Abstrom des Rieselfeldes liegen die Konzentrationen in 0-20 m u. GOK deutlich höher als die Hintergrundwerte. Mit zunehmender Teufe nehmen die Konzentrationen wieder bis auf Hintergrundniveau ab. An den Brunnen der Galerie A sind die Konzentrationen mit ca. 0,8 mg/l noch ungefähr doppelt so hoch wie die Hintergrundkonzentration.

### **3.5.7 Eisen**

Die Eisen-Verteilung im Untersuchungsgebiet ist im Anhang A. 16 dargestellt. Die Hintergrundkonzentration liegt bei 1,7 mg/l. Direkt unterhalb des Rieselfeldes in 0-10 m u. GOK wurden fast ausschließlich geringere Konzentrationen, verglichen mit den Hintergrundwerten, gemessen. Gleichzeitig treten an zwei Messstellen in dieser Tiefe, im nördlichen und westlichen Bereich des Rieselfeldes, auch hohe Konzentrationen auf, die weit über der Hintergrundkonzentration liegen. Auffallend ist die Konzentrationsabnahme im Beobachtungszeitraum im oberflächennahen Bereich.

Darunter, in 10-20 m u. GOK, steigen die Konzentrationen rapide an, teilweise bis auf 40 mg/l, und sinken dann wieder kontinuierlich mit zunehmender Teufe bis auf Hintergrundniveau. Lokal bleibt die Konzentration aber auf hohem Niveau.

Im Abstrom des Rieselfeldes liegen die Konzentrationen oberflächennah (0-10 m u. GOK) auf Hintergrundniveau, in 10-50 m u. GOK sind sie zumindest lokal deutlich höher als die Hintergrundwerte. An den Brunnen der A-Galerie und der westlichen B-Galerie sind die Konzentrationen mit ca. 4-5 mg/l noch deutlich höher als die Hintergrundkonzentration. Es ist aber ein zeitlich abnehmender Trend im Abstrom erkennbar.

Die unmittelbar unterhalb der Erpe verfilterten Messstellen B5/94 und B6/94 weisen gegenüber den benachbarten Messstellen erhöhte Konzentrationen bis zu 40 mg/l auf.

### **3.5.8 Sulfat**

Im Zeitraum 1976-1992 zeigen die Messstellen unterhalb des Rieselfeldes in allen Teufen und im Abstrombereich bis zu den Brunnenfassungen in größeren Teufen ab 24 m relativ beständige Konzentrationen zwischen 150 und 200 mg/l. Sehr auffällig sind die Messstellen abstromig des Rieselfeldes bis in einer Entfernung von 1000 m vom Rieselfeld, die im oberflächennahen Bereich bis 24 m Teufe ansteigende Trends im Zeitraum von 150 mg/l bis auf über 300 mg/l zeigen.

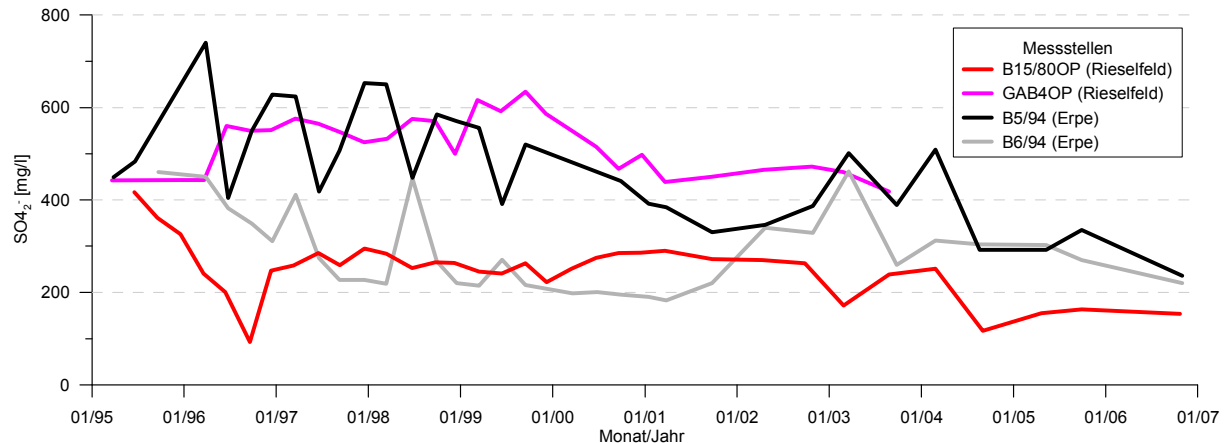
Die Sulfatverteilung im Untersuchungsgebiet im Zeitraum 1995-2005 ist im Anhang A. 17 dargestellt. Die Hintergrundkonzentration streut relativ stark und liegt zwischen 16 und 100 mg/l.

Die höchsten Konzentrationen an Sulfat finden sich direkt unterhalb des Rieselfeldes in 0-10 m u. GOK sowie an der Erpe-Messstelle B5/94 und betragen maximal 750 mg/l. In Abb. 13 sind die Messstellen mit den höchsten Konzentrationen dargestellt. Drei der vier Messstellen zeigen einen leicht abnehmenden Trend im Zeitraum 1995-2006 (B15/80OP, GAB4OP, B5/94), bei B6/94 ist kein Trend erkennbar.

Der westliche oberflächennahe Bereich unterhalb des Rieselfeldes ist anfangs stärker mit Sulfat belastet als der östliche. Bis 2005 haben die Konzentrationen dann überall soweit abgenommen, dass die Mehrzahl der Rieselfeld-Messstellen keine erhöhten Werte mehr zeigt.

Die Sulfatbelastungen reichten im Zeitraum 1995-2005 bis in Teufen von max. 30 m, darunter lagen die Konzentrationen permanent auf Hintergrundniveau.

Im Abstrom, vor allem im Bereich 10-20 m u. GOK, sind die Konzentrationen immer noch erhöht und zeigen bis 2005 Werte bis ca. 300 mg/l. An den WW-Brunnen liegen die Sulfatkonzentrationen bei bis zu 250 mg/l an der A-Galerie und 230 mg/l an der B-Galerie. Mit der Tiefe nimmt die Konzentration im gesamten Gebiet ab.



**Abb. 13:** Zeitliche Entwicklung der Sulfat-Konzentration im GW unterhalb des Rieselfeldes und der Erpe an Messstellen, die zumindest zeitweise für den Zeitraum 1995-2006 Konzentrationen > 250 mg/l (Trinkwassergrenzwert) aufweisen

### 3.5.9 Alkalinität

In den unbelasteten Messstellen liegt die Alkalinität bei 4 mmol/l. Demgegenüber ist, wie im Anhang A. 18 zu sehen, die Alkalinität unterhalb des Rieselfeldes bei 0-10 m u. GOK im südlichen und lokal im westlichen Bereich geringer. Es finden sich in dieser Teufe aber auch erhöhte Werte, vor allem im nördlichen Rieselfeldbereich. Auch in 10-20 m u. GOK sind die Werte erhöht, nehmen dann aber in 20-40 m u. GOK wieder bis auf Hintergrundwerte ab. Bei 40-50 m u. GOK steigen die Werte wieder stark an. Im Abstrom des Rieselfeldes ist die Alkalinität fast ausschließlich erhöht, wobei die Werte mit der Teufe zunehmen.

Im zeitlichen Verlauf über den Messzeitraum 1995-2005 verringern sich die erhöhten Werte in 10-50 m u. GOK im gesamten Untersuchungsgebiet, in 0-10 m u. GOK bleiben sie konstant über- bzw. unterhalb der Hintergrundwerte.

### 3.5.10 pH-Wert

Fast im gesamten Aquifer herrschen neutrale pH-Verhältnisse mit Werten zwischen 6,5 und 7,5 (Anhang A. 19). Eine Ausnahme bilden die beiden Messstellen B16/80OP und B5/80OP oberflächennah unterhalb des Rieselfeldes mit schwach bis moderat sauren Verhältnissen bis pH 5,5. In den zwei GW-Blänken (Blänke Ma, Blänke Ost) liegen die pH-Werte im basischen Bereich.

Eine zeitliche Dynamik im Untersuchungsgebiet ist vorhanden, Trends lassen sich aber nicht ableiten.

## 4 Stabile Isotope von Ammonium und Nitrat

Die stabilen Isotope von Ammonium und Nitrat wurden untersucht, weil sie geeignet sind, Herkunftsanalysen durchzuführen, genetische Beziehungen zwischen Ammonium und Nitrat aufzudecken sowie Abbauprozesse zu identifizieren und zu quantifizieren (siehe Kap. 2.2).

### 4.1 Probenahme und Analytik

Die GW-Probenahme zur Messung der stabilen Isotope von gelöstem Ammonium ( $\delta^{15}\text{N}$ ) und Nitrat ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) fand im Herbst 2006 (25.09. – 30.10.) statt. Es wurden 48 Ammonium- und 12 Nitratproben analysiert. Des Weiteren erfolgte eine Klarwasserbeprobung am Klärwerksableiter an drei aufeinander folgenden Tagen (20./21./22.10.) zur Erfassung der  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur von Nitrat. Die Isotopensignaturen dienen der Analyse von Herkunft und Umwandlungsprozessen von Ammonium und Nitrat in der GW-Schadstofffahne.

Die Analytik wurde von der Isodetect GmbH Neuherberg durchgeführt.

Ausführliche Details zur Probenahme, -Aufbereitung und -Analytik sind im Anhang A. 29 zusammengefasst.

### 4.2 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.2.1 $\delta^{15}\text{N}$ (Ammonium)

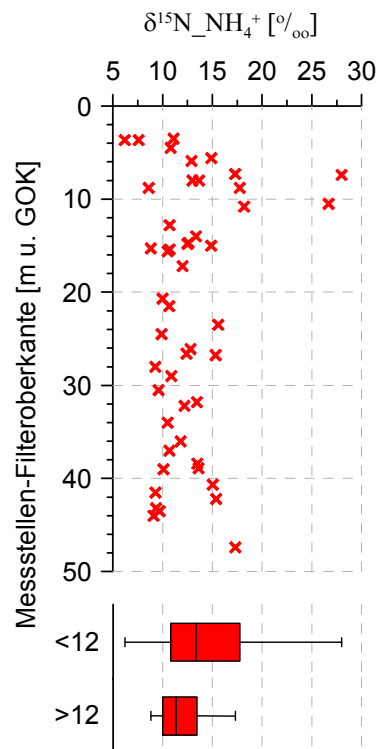
Als Voraussetzung für die Analyse der Prozesse in der Schadstofffahne seit der Abwasserverrieselung anhand der  $^{15}\text{N}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Isotopen der Stickstoffverbindungen muss die initiale (primäre) Isotopenzusammensetzung zum Zeitpunkt der Verrieselung bekannt sein. Die Hauptquelle für Ammonium in städtischem Abwasser ist menschlicher Harnstoff, dessen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im Allgemeinen im Bereich +5 bis +8‰ liegt (*O'Connell et al., 2001*). Das durch Hydrolyse (Gl. 2.1) aus dem Harnstoff gebildete Ammonium ist weiter an  $^{15}\text{N}$  angereichert, weil im Verlaufe der Hydrolyse mehr oder weniger gasförmiges Ammoniak entweicht (*Kendall, 1998*). *Fukada et al. (2004)* geben für ungereinigtes Abwasser in ihrem Untersuchungsgebiet in Nottingham (Großbritannien) eine  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur von +10,2‰ an. Bei *Böhlke et al. (2006)* hat primäres Ammonium in einer Abwasserschadstofffahne eine  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur zwischen +12 und +14 ‰.

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur von Ammonium im Untersuchungsgebiet ist in Abb. 14 dargestellt. Es zeigt sich eine isotopische Zweiteilung des Aquifers in einen oberflächennahen Bereich bis 12 m u. GOK, in dem die Werte eine Spannbreite von +6 und +28‰ aufweisen und einen tiefen Aquiferbereich (> 12 m u. GOK) mit  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten zwischen +8 und +17‰.

Es wird angenommen, dass das Ammonium in den tieferen Aquiferbereichen weitgehend unbeeinflusst von Fraktionierungsprozessen innerhalb des Aquifers ist. Nitrifikation kann aufgrund der stark anaeroben Verhältnisse und der entsprechend fehlenden Elektronenakzeptoren als Fraktionierungsprozess in tiefen Bereichen ausgeschlossen werden. Theoretisch könnten Fraktionierungsprozesse durch Adsorption/Desorption von Ammonium im Aquifer stattgefunden haben. Allerdings ist ein Einfluss auf die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur fraglich. Wie in Kap. 2.2 beschrieben, wurden Fraktionierungseffekte bisher nur im Labormaßstab in Austauschersäulen mit sehr hoher KAK und nicht unter natürlichen Verhältnissen an Feldstandorten beobachtet. Grundsätzlich liegt der  $\delta^{15}\text{N}$ -Median der tieferen Proben bei +11,5‰ und der Bereich innerhalb der Quartile zwischen +10 und +13‰ und damit im Bereich der in der Literatur angegebenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur für Ammonium aus Abwasser (siehe Kap. 2.2). Sollte nun die relativ große  $\delta^{15}\text{N}$ -Variabilität im tieferen Aquifer mit einer Spannbreite von



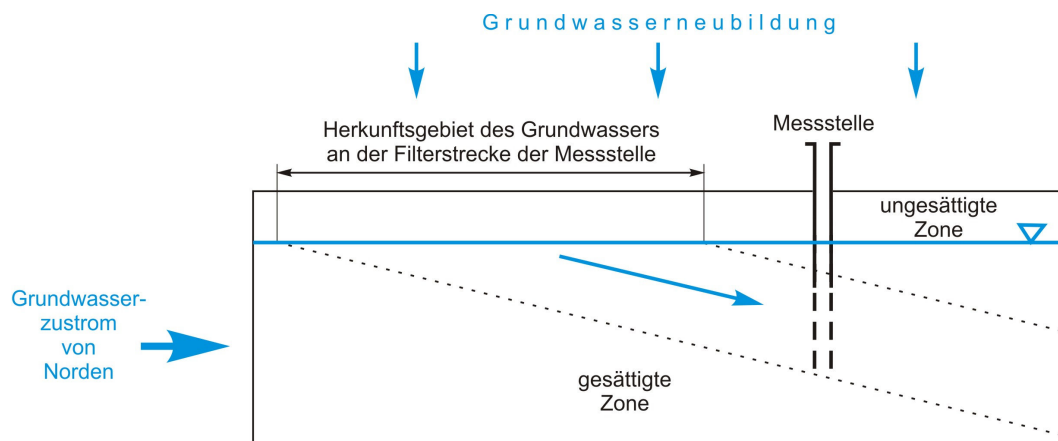
+8 bis +17‰ das Ergebnis von Fraktionierungsprozessen sein, dann müssten diese vor Erreichen des anaeroben Aquifers stattgefunden haben. Folgende Erklärungen dafür sind möglich: **(a)** Erstens kann eine zeitlich variable Isotopensignatur des verrieselten Ammoniums aufgrund unterschiedlicher Mengenanteile von häuslichen und industriellen Abwässern vermutet werden. Es ist anzunehmen, dass sich die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen von häuslichen und industriellen Abwässern aufgrund ihrer nicht identischen Genese unterscheiden. Allerdings gibt es keine Angaben für  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen von industriellen Abwässern. Auch der Anteil an industriellen Abwässern am Gesamtaufkommen ist nicht bekannt. **(b)** Zweitens sind Fraktionierungsprozesse direkt während der Verrieselung durch Nitrifikation unter temporär aeroben Verhältnissen zu vermuten. Sowohl bei einer moderaten Verrieselung, bei der die ungesättigte, aerobe Sickerzone als Reaktionsraum fungierte, als auch während der Überstauung der Rieselfeldflächen mit Abwasser, stand das Abwasser in Kontakt mit Luftsauerstoff, so dass eine partielle Nitrifikation und die daraus resultierende Isotopenfraktionierung nicht ausgeschlossen werden kann.



**Abb. 14:** Diagramm von  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$  gegen die Messstellentiefe. Unten sind die Proben der isotopisch unterschiedlichen Tiefenbereiche in Boxplots zusammengefasst. In den Boxplots sind Minimum, Maximum, Quartile und Median dargestellt.

In Abb. 14 fallen zwei Ausreißer auf (Messstellen B25/75OP und B30/75OP), die mit Werten von 26,7 und 28,0‰ signifikant höhere  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen als alle anderen Proben aufweisen. Sie stammen vom oberen Rand der Ammoniumfahne im Abstrom des Rieselfeldes (Abb. 16A). Die signifikante Abweichung von der Spannweite der Isotopensignaturen der Rieselfeldproben (siehe Abb. 16B) lässt vermuten, dass die Signaturen nicht primär abwasserbürtig sind, sondern durch Fraktionierungsprozesse auf dem Transportpfad verursacht wurden. Basierend auf den Abstand der Oberkante Filterstrecke zur GW-Oberfläche von ca. 4-5 m bei B25/75OP bzw. 0,9-1,9 m bei B30/75OP (die Spannweite resultiert aus der Einbeziehung der GW-Schwankungslamelle) lässt sich der Bereich rekonstruieren, in dem das an der Filterstrecke anströmende GW gebildet wurde (siehe Abb. 15). Dazu wurde ein einfaches

stationäres 2D-Vertikal-Strömungsmodell mit MODFLOW (McDonald & Harbaugh, 1988) mit den Standort-spezifischen Aquifereigenschaften und Randbedingungen erstellt. Die horizontale Ausdehnung beträgt 1000 m, diskretisiert in 100 Zellen à 10 m, die vertikale Ausdehnung beträgt 50 m<sup>1</sup>, diskretisiert in 100 Schichten à 0,5 m. Es wurde ein Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  von  $3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$  vorgegeben<sup>2</sup>, ein mittleres GW-Gefälle von 1,6‰<sup>3</sup>, eine effektive Porosität von 0,25 und die GWN in einer Spannbreite von 100-150 mm/a<sup>4</sup>.



**Abb. 15:** Schematische Darstellung des GW-Neubildungskeils und des resultierenden Herkunftsgebietes des GW im Bereich der Messstellen-Filterstrecke (Vertikalschnitt).

Basierend auf dieses Modell und visualisiert mit PMPATH (Chiang & Kinzelbach, 1994) ergibt sich, dass das anströmende GW in B25/75OP und in B30/75OP in einer Entfernung von ca. 570-1600 m bzw. ca. 130-650 m in den Aquifer infiltriert ist. Die gemessene  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur bei B25/75OP, 700 m entfernt vom Rieselfeld gelegen, könnte demnach rieselfeldbürtig sein, bei B30/75OP, 1000 m entfernt vom Rieselfeld gelegen, muss die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur abstromig des Rieselfeldes generiert worden sein. Die mit dem Modell ermittelte GW-Fließgeschwindigkeit liegt bei ca. 60 m/a.

Die Ursachen für die hohe  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur an den Messstellen könnten sein:

1. Desorption von isotopisch schwerem Ammonium
2. unvollständige Nitrifikation am oberen Rand der Ammoniumfahne im Abstrom des Rieselfeldes (B30/75OP) und/oder unterhalb des Rieselfeldes (B25/75OP)
3. Anammox auf dem Transportweg zwischen Rieselfeld und Messstelle (nur bei B25/75OP möglich)

**zu 1.)** Die Desorption von isotopisch schwerem Ammonium von den Ionenaustauschplätzen könnte eine Ursache für diese hohen  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte sein. Dazu müsste es während der Ausbreitung der Ammoniumfahne zur Adsorption von schwerem Ammonium an den Austauschern oder zur Isotopenfraktionierung während der Adsorption gekommen sein. Ersteres ist unwahrscheinlich, da keine Quelle für isotopisch schweres Ammonium in der Rieselfeld-Bewirtschaftungsphase vorstellbar ist. Hinsichtlich der Isotopenfraktionierung durch

<sup>1</sup> entspricht der mittleren Aquifermächtigkeit

<sup>2</sup> Mittelwert, Annahme siehe Kap. 3.3 (Hydrogeologische Verhältnisse)

<sup>3</sup> berechnet aus dem mittleren Gefälle zwischen den Messstellen B5/80 und B30/75 im Zeitraum 1995-2005

<sup>4</sup> entspricht der mittleren GWN-Rate unter Waldflächen (siehe Umweltatlas, SenStadt Berlin)

Ammoniumsorption ist fraglich, ob der Prozess, wie bereits erwähnt, überhaupt stattfindet (siehe Kap.2.2). Sollte das aber, entgegen bisheriger Vermutungen, am Standort doch der Fall sein, müsste ein weiteres Kriterium erfüllt sein. Fraktionierung durch Sorption kann überhaupt nur an der Front der Ammoniumfahne bei der Ausbreitung stattfinden oder in Bereichen, wo sich das Volumen der Fahne verringert, nicht aber innerhalb der Fahne (Kopinke et al., 2005). Auf die vorliegende Situation an der Oberseite der Fahne bezogen hieße das, dass die Ammoniumfahne in diesem Bereich im Volumen geschrumpft sein müsste. Da aber immer noch ein hydrodynamisches und hydrogeochemisches Gleichgewicht zwischen GW-Bewegung und Ammoniumnachlieferung aus Richtung Rieselfeld einerseits und Zustrom von oben durch die GWN andererseits besteht, kann eine Schrumpfung der Fahne an der Oberseite ausgeschlossen werden.

**zu 2.)** Nitrifikation ist potentiell in der ungesättigten und in der gesättigten Zone möglich, solange eine Sauerstoffzufuhr erfolgt. Wie die Untersuchungen der stabilen Isotope von Nitrat gezeigt haben, findet in der ungesättigten Zone überwiegend ein vollständiger Umsatz von Ammonium statt (Kap. 4.2.2), so dass dieser Bereich als Quelle von Ammonium mit solch hoher  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur ausgeschlossen werden kann. Damit Nitrifikation an der Oberseite der Ammoniumfahne innerhalb der gesättigten Zone stattfinden kann, muss Sauerstoff entweder im anstromigen GW primär enthalten, oder aus dem Sickerwasser der GWN durch Dispersion in das kontaminierte GW eingemischt werden. Ersteres ist im Falle von B25/75OP möglich, da das Ammonium höchstwahrscheinlich direkt vom Rieselfeld stammt, wo hohe Sauerstoffkonzentrationen im oberflächennahen GW gemessen wurden (siehe Anhang A. 13). Entsprechend der GW-Fließzeit vom Rieselfeld zur Messstelle müssten aber bereits in den 1980er Jahren diese Verhältnisse geherrscht haben, um die hohe  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur in dieser Messstelle auf Nitrifikation zurückzuführen. Die hohen Nitrat-Konzentrationen von bis zu 350 mg/l in dieser Zeit oberflächennah unter dem Rieselfeld (siehe Kap. 3.5.3) lassen vermuten, dass schon zu dieser Zeit ein massiver Ammonium-Umsatz durch Nitrifikation stattfand. Auch wenn diese Prozesse in der ungesättigten Zone stattfanden, ist es möglich, dass Sauerstoff aus dem GW-Anstrom eingetragen wurde. Da im Einzugsbereich von B30/75OP keine oberflächennahen GW-Messstellen existieren, kann nur vermutet werden, dass Sauerstoff dort durch oben erwähnte Dispersion in den GWL abstromig des Rieselfeldes eingetragen wurde. Da die vertikale transversale Dispersivität aber im sub-mm-Bereich (Klenk & Grathwohl, 2002) bis mm-Bereich (Gelhar et al., 1992) liegt ist anzunehmen, dass der Sauerstoffeintrag in die gesättigte Zone und somit der Umsatz durch Nitrifikation gering ist. Es müsste also, beispielsweise mit einem reaktiven Modell, geprüft werden, ob der durch Dispersion verfügbare Sauerstoff ausreicht, die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur von Ammonium durch partielle Nitrifikation entsprechend zu erhöhen.

**zu 3.)** Wie die rezenten Nitratisotopen zeigen (Kap. 4.2.2), findet unterhalb des Rieselfeldes Nitrifikation statt. Offenbar hält dieser Prozess schon seit den 1980er Jahren an, wie die hohen Nitratkonzentrationen seit dieser Zeit zeigen (Kap. 3.5.3). Weiterhin ist zu vermuten, dass das gebildete Nitrat während seiner Verlagerung mit der GW-Strömung wieder abgebaut wird, ansonsten würde die Nitratfahne nach ca. 25 Jahren der Nitrifikation, entsprechend der berechneten Fließgeschwindigkeit von 60 m/a, ca. 1500 m weit in den Abstrom des Rieselfeldes hinein reichen. Potenzielle Prozesse sind Denitrifikation (Gl. 2.10, 2.11, 2.12) und Anammox (Gl. 2.4). Dass Denitrifikation im Rieselfeldbereich stattfindet, ist in Kap. 5.2.2 erläutert. Der Prozess erklärt aber nicht die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur von Ammonium in Messstelle B25/75OP. Sollte ein Überschuss von Nitrat gegenüber den zur Denitrifikation notwendigen Elektronendonoren herrschen bzw. geherrscht haben, verbliebe Anammox als potenzieller Nitrat-Abbauprozess, welcher auch die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur von Ammonium in B25/75OP erklären würde. Mit der GW-Strömung wird Nitrat in anaerobe Bereiche im Abstrom des Rieselfeldes transportiert, in denen ausreichend Ammonium als Reaktionspartner sowohl in Lösung als

auch sorbiert vorhanden ist. Mikrobiell induziert, ist eine Erhöhung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im residualen Ammonium zu erwarten, wie in B25/75OP festgestellt. Das Nitrat wird dabei vollständig umgesetzt und ist deshalb nicht mehr messbar.

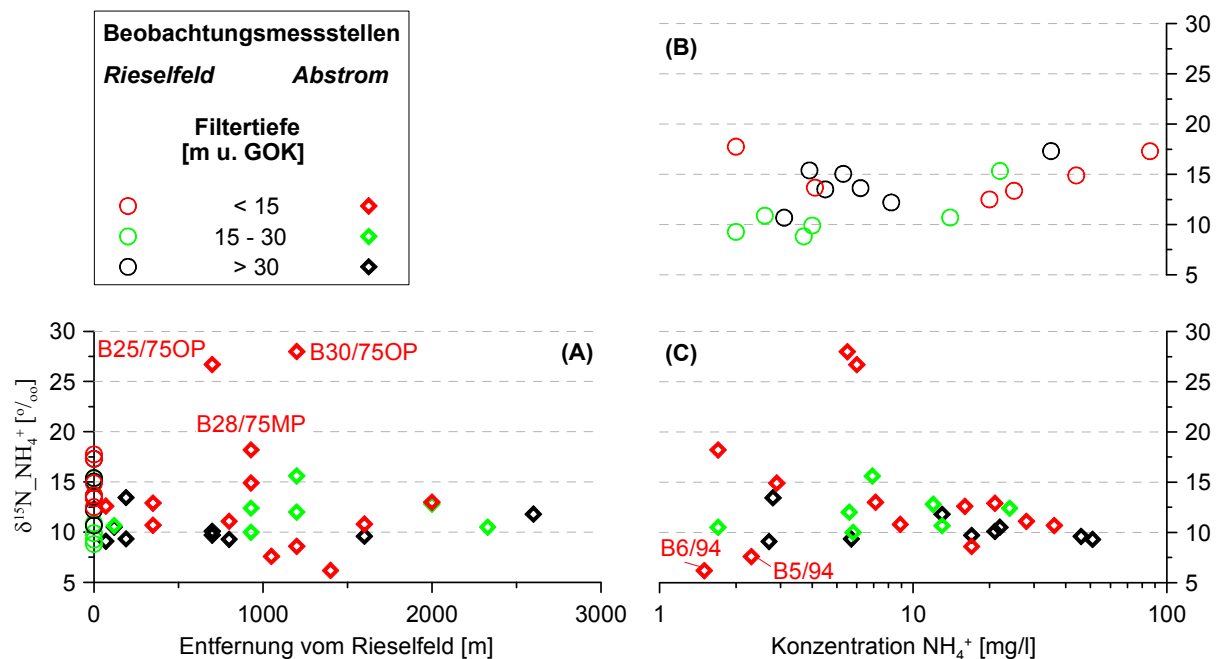


Abb. 16: Tiefendifferenzierte Diagramme von  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$  gegen die Entfernung zum Rieselfeld (A) sowie gegen die Ammoniumkonzentration der Messstellen auf dem Rieselfeldgelände (B) und im Abstom des Rieselfeldes (C). Zu beachten ist die logarithmische Skalierung der Ammoniumkonzentration.

Dass unterhalb des Rieselfeldes rezent Fraktionierungsprozesse stattfinden, zeigen die dortigen tendenziell höheren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Vergleich zum Abstom (Abb. 17). Zwar wurden im Abstom die beiden höchsten  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Untersuchungsgebiet gemessen (wie oben dargestellt), der  $\delta^{15}\text{N}$ -Median unterhalb des Rieselfeldes unterscheidet sich aber mit hoher Wahrscheinlichkeit vom Abstom. Die Ursache für die höheren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in der oberflächennahen, aeroben Zone ist entweder rezente, unvollständige Nitrifikation unterhalb des Rieselfeldes, oder aber Anammox, induziert durch Verlagerung von Nitrat in anaerobe, ammoniumhaltige Aquiferbereiche.

Zwei Proben von Messstellen in unmittelbarer Nähe zur Erpe (B5/94, B6/94), verfiltert im oberflächennahen Bereich (< 5 m u. GOK), zeigen verhältnismäßig geringe  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von 7,6 und 6,2‰ (Abb. 14, Abb. 16). Im Zusammenhang mit der lokalen Sonderstellung der Messstellen außerhalb der rezenten Schadstofffahne sind folgende drei Erklärungen für das Vorhandensein von Ammonium und dessen  $\delta^{15}\text{N}$ -Isotopie möglich.

(a) Nitrathaltiges Erpewasser infiltrierte in das GW und nachfolgend kam es zu Fraktionierungseffekten durch dissimilatorische Reduktion von Nitrat zu Ammonium (Gl. 2.13). Diese Hypothese kann verworfen werden, da eine Infiltration von Erpewasser im Bereich der Messstellen B5/94 und B6/94 wenigstens seit 1995 nicht nachweisbar ist (siehe Kap. 5.1).

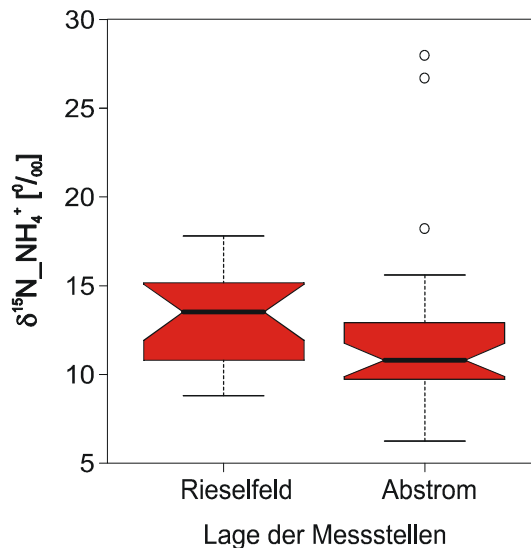


Abb. 17: Box-Whisker-Darstellung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen der Ammoniumproben, gruppiert in Messstellen auf dem Gelände des Rieselfeldes ( $n=19$ ) und im Abstrom ( $n=29$ ). In den Plots sind Minimum (unterer "Whisker") und Maximum (oberer "Whisker"), Quartile  $Q_1$  und  $Q_3$  (Box), Median (mittlere Linie) und Ausreißer (Punkte) dargestellt. Als Ausreißer gelten Proben, die außerhalb der anderthalbfachen Interquartilsspanne liegen ( $> 1,5 \times (Q_3 - Q_1)$ ). Die Kerben stellen approximative 95% Konfidenzintervalle für die Lage der Gruppenmediane dar. Wenn sich die Kerben von zwei Boxplots nicht überschneiden, dann ist das ein starker Hinweis darauf, dass sich die beiden Mediane signifikant unterscheiden (Chambers *et al.*, 1983).

(b) Das Ammonium stammt aus dem verrieselten Abwasser und zeigt Fraktionierungseffekte durch Sorption/Desorption. Das Rieselfeld als ehemalige Quelle kann vermutet werden. Entweder war der durch die Rieselfeldbeaufschlagung erzeugte hydraulische Gradient so hoch, dass sich die Schadstofffahne lateral bis zu den Erpe-Messstellen ausbreiten konnte, oder der Wasserstand der Erpe war, durch seine Funktion als Vorfluter für die Rieselfeld-Drainagegräben, zumindest zeitweise höher als die GWH, so dass Drainagewasser über die Erpe ins GW infiltrieren konnte. Auch Fraktionierung durch Sorption/Desorption kann in diesem Bereich vermutet werden, da hier oberflächennahe Torfschichten mit Mächtigkeiten zwischen 1,3-1,5 m vorkommen (BWB, 1995a). Da organische Substanz eine KAK bis zu 4000 mmol(eq)/kg TS aufweisen kann (siehe Tab. 3), entsprechen diese Bedingungen eher den Versuchsverhältnissen, bei denen Isotopen-Fraktionierungseffekten durch Sorption nachgewiesen wurden (Delwiche & Steyn, 1970; Karamanos & Rennie, 1978), als der sanddominierte Aquifer im Bereich der Ammoniumfahne (siehe Kap. 2.2).

(c) Eine weitere Möglichkeit wäre, dass das Ammonium nicht im Zusammenhang mit dem Rieselfeld steht. Bei der relativ geringen Ammoniumkonzentration von unter 3 mg/l (siehe Abb. 16B) ist nicht auszuschließen, dass das Ammonium aus der Mineralisation des organischen Materials (Torf) stammt und somit geogen ist. Die Isotopensignatur wäre dann entsprechend primär.

Systematische räumliche  $\delta^{15}\text{N}$ -Verteilungsmuster beschränken sich auf die schon beschriebene Klassifizierung in tendenziell isotopisch schwerere  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen auf dem Rieselfeld im Gegensatz zum Abstrom. Hinweise für einen Abbau von Ammonium am oberen Rand der Fahne im Abstrom des Rieselfeldes zeigen neben den einzelnen Messstellen B25/75OP und B30/75OP auch die anderen flachen Messstellen mit einer Filterstrecke  $< 15$  m u. GOK mit einer leichten Korrelation zwischen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen und  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen (Abb. 16C). Ignoriert man dort die beiden Proben der Messstellen B5/94 und B6/94 unter der Prämisse einer anderen Genese, ist ein Trend zu einer schwereren Isotopie mit sinkender Konzentration erkennbar. Eine Quantifizierung dieses Fraktionierungseffektes auf

der Grundlage der Rayleigh-Gleichung (Gl. 2.17) ist aber nicht möglich, da die initialen Ammoniumkonzentrationen zur Kalkulation der residualen Fraktion nicht rekonstruiert werden können.

#### 4.2.2 $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ (Nitrat)

In Abb. 18 sind die gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -/ $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen von Nitrat im GW und im Klärwerksableiter aufgetragen. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte liegen in einem Bereich von +7 bis +48‰. Die Spannweite der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ist geringer mit -2,5 bis +9,5‰.

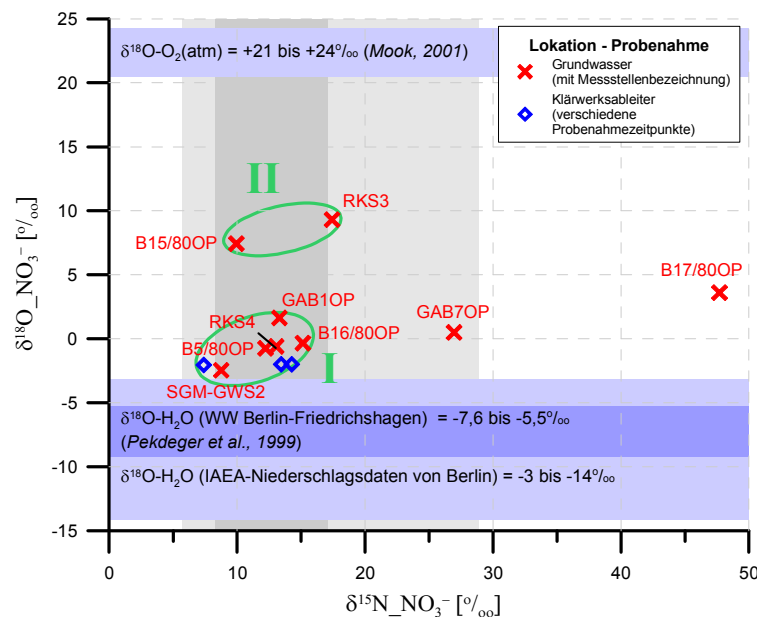


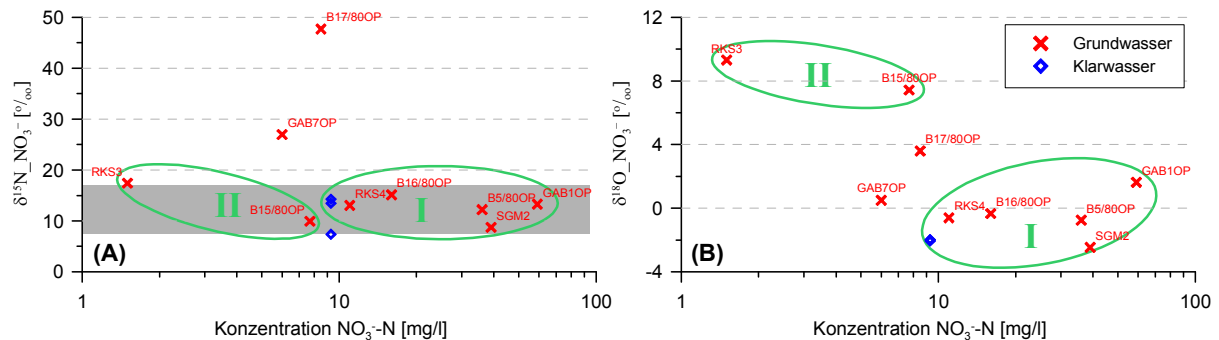
Abb. 18: Nitrat-Isotopenverhältnisse der GW-Proben (Herbst 2006) und Proben am Klärwerksableiter vom 20./21./22. Oktober 2006. Der hellgraue, vertikale Balken kennzeichnet die Spannweite der gemessenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen aller Ammoniumproben, der dunkelgraue, vertikale Balken kennzeichnet die Spannweite der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Ammonium (Filtertiefe > 12 m u. GOK). Die blauen, horizontalen Balken sind im Text erklärt. Die römischen Ziffern bezeichnen die durch Ellipsen gekennzeichneten Probencluster.

Eine Korrelation zwischen den  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten besteht nicht (Abb. 18). Auch zwischen  $\delta^{15}\text{N}$  und der Nitratkonzentration besteht kein Zusammenhang (Abb. 19A). Zwischen  $\delta^{18}\text{O}$  und der Nitratkonzentration ist eine negative Korrelation erkennbar (Abb. 19B). Ob hier aber ein kausaler Zusammenhang vorliegt ist zweifelhaft. Zwar führt Denitrifikation zu einer  $\delta^{18}\text{O}$ -Erhöhung im residualen Nitrat, doch sollte dieser Effekt dann auch bei den  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten auftreten. Im Umkehrschluss heißt das aber nicht, dass keine Denitrifikation stattfindet, zumal die hydrodynamisch-hydrochemische Situation darauf hinweist (siehe Kap. 5.2.2).

Vielmehr können einige GW-Proben visuell gruppiert werden, sowohl aufgrund ihrer  $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse (Abb. 18), als auch der  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen in Abhängigkeit von der Nitratkonzentrationen (Abb. 19 A und B). Daraus resultieren zwei Cluster, Cluster I mit isotopisch "leichter"  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur und hoher Nitratkonzentration und Cluster II mit isotopisch "leichter"  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur, aber einer "schwereren"  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur und geringerer Nitratkonzentration. Zwei Proben lassen sich nicht gruppieren (GAB7OP, B17/80OP). Sie stellen vor allem wegen ihrer relativ "schweren"  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur Ausreißer dar. Bezüglich der Nitratkonzentration plotten sie zwischen den beiden Clustern. Die Klarwasser-

proben lassen sich, zumindest bezüglich ihrer Nitrat-Isotopie und -konzentration, dem Cluster I zuordnen.

Räumliche Zusammenhänge zwischen Proben innerhalb der Cluster und zwischen den einzelnen Clustern bzw. Einzelproben lassen sich nicht ableiten. Inwiefern genetische und prozessuale Zusammenhänge bestehen, ist nachfolgend beschrieben.



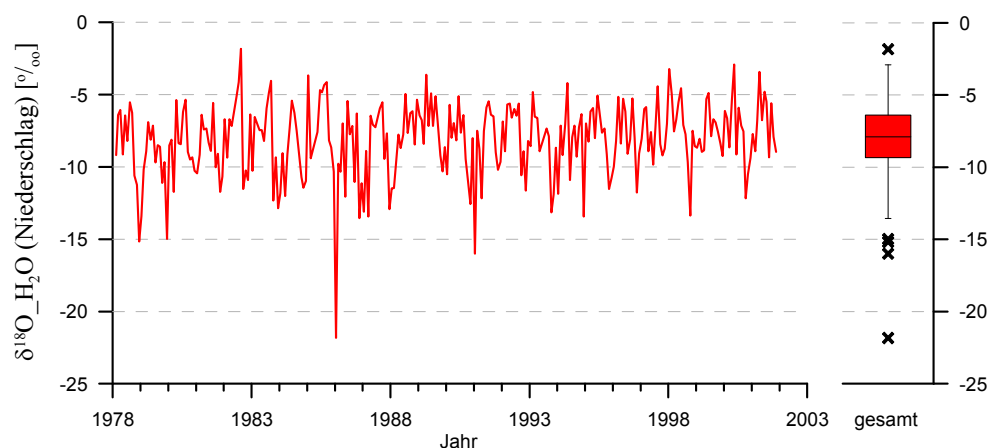
**Abb. 19: Nitrat-Isotopensignatur gegen die Nitratkonzentration für  $\delta^{15}\text{N}$  (A) und  $\delta^{18}\text{O}$  (B). Clusterung (grüne Ellipsen) konform zu Abb. 18. Der graue horizontale Balken in (A) kennzeichnet die Spannweite der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Ammonium (Filtertiefe > 12 m u. GOK) (siehe Abb. 14).**

Ein Spezialfall unter den Nitrat-führenden GW-Messstellen ist GAB7OP. Dort lässt sich basierend auf den hydrochemischen Daten der Einfluss von Klarwasser auf die Wasserelementarzusammensetzung belegen (siehe Kap. 5.1). Um die Prozesse herleiten zu können, die zur vorliegenden  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur führten, muss die initiale hydrochemische und isotopische Signatur des Klarwassers bekannt sein. Die Messstelle liegt ca. 30 m abstromig der Klarwasserteiche, die die Klarwasserquelle darstellen (siehe Anhang A. 1). Auf der Grundlage einer mittleren GW-Fließgeschwindigkeit von 60 m/a (Berechnungsgrundlage siehe Kap. 5.2.1) lässt sich ein Infiltrationszeitpunkt abschätzen, der ca. ein halbes Jahr vor der Probenahme liegt, d.h. Frühjahr 2006. Genau zu diesem Zeitpunkt wurde im Klarwasser des Klärwerksableiters eine extrem hohe Ammoniumkonzentration von 29 mgN/l gemessen. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass neben Nitrat auch Ammonium in das GW infiltrierte. Daher ist die Herleitung von chemischen Prozessen aus der Isotopenfraktionierung während der Untergrundpassage bei GAB7OP nicht möglich.

Die Messstellen SGM-GWS2, B5/80OP, RKS4, GAB1OP, B16/80OP plotten im Cluster I (Abb. 18). Auffällig bei diesem Cluster ist, dass darin auch die Proben vom Klärwerksableiter plotten, was bezüglich der Herkunft von Nitrat folgende zwei Hypothesen zulässt: (a) Erstens, das Nitrat im GW stammt direkt aus dem Klarwasser der Kläranlage. Diese Hypothese kann aber verworfen werden, weil seit der Einstellung der Rieselfeldbewirtschaftung und der Schlammabfuhr um das Jahr 1991 keine flächenhafte Verrieselung von gereinigtem oder ungereinigtem Abwasser (Klarwasser, Schwarzwasser) mehr stattfand. Eine rezente und vor allem flächenhafte Verrieselung wäre aber die Voraussetzung, da Messstellen aller Rieselfeldareale (Plan A, Plan C, Machnow) innerhalb dieses Clusters I liegen. (b) Zweitens, das Nitrat im GW stammt aus der Nitrifikation von desorbiertem Ammonium und/oder von Ammonium aus der Mineralisation von organischem Material (OM). Wie Abb. 18 zeigt, gleicht die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur der Nitratproben signifikant der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im Ammonium im anaeroben Bereich der Kontamination (> 12 m u. GOK), das, wie beschrieben, den isotopischen Primärzustand des Ammoniums nach der Versickerung auf dem Rieselfeld darstellt. Daher wird postuliert, dass das Nitrat im Cluster I durch vollständige Nitrifikation des verfügbaren, d.h. desorbierten und/oder aus der OM-Mineralisation stammenden



Ammoniums gebildet wurde und deshalb die ursprüngliche  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur vom Ammonium übernommen hat (Kurve C in Abb. 5). Für die vollständige Nitrifikation spricht auch, dass in den entsprechenden Messstellen kein Ammonium festgestellt wurde. Ein weiteres Indiz dafür, dass das Nitrat in Cluster I von nitrifiziertem Ammonium stammt, sind die  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen des Nitrats. Dazu ist zu berücksichtigen, dass bei biologisch gebildetem Nitrat nur ein Sauerstoffatom von atmosphärischem Sauerstoff stammt und die anderen zwei vom Wasser (Hollocher, 1984). Wie in Abb. 18 dargestellt, hat atmosphärischer Sauerstoff nach Mook (2001) eine  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur zwischen +21 und +24‰. Das Wasser, das den anderen Teil des Sauerstoffs liefert, stammt rezent aus Niederschlägen. Wie Abb. 20 zeigt, weist die  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur von Niederschlagswasser in Berlin hauptsächlich Werte zwischen -14 und -3‰ auf (Spannbreite ohne Ausreißer). Die Schwankungen sind saisonal bedingt mit hohen  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen im Sommer und niedrigen im Winter. Die resultierende  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur liegt entsprechend des Mengenverhältnisses von 1:2 in einer Spannbreite -2,3 bis +6‰. Die Proben von Cluster I mit ihren  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen zwischen -2,5 und +1,6‰ liegen innerhalb dieser Spannbreite.



**Abb. 20:**  $\delta^{18}\text{O}$ -Monatswerte für den Niederschlag in Berlin der Jahre 1978 bis 2002 (Quelle: International Atomic Energy Agency). Rechts ist der zugehörige Boxplot mit Minimum, Maximum, Quartile, Median und Ausreißern ( $>1,5 \times \Delta\text{Quartile}$ ) dargestellt.

Dass nun die  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen der GW-Proben in Cluster I denen aus dem Klärwerksableiter entsprechen, stützt die Hypothese von der vollständigen Nitrifikation, da in der Kläranlage der gleiche Ammonium-Abbauprozess stattfindet wie rezent unter dem Rieselfeld. In der Kläranlage wird eine vollständige Nitrifikation des Ammoniums technologisch angestrebt, was in den Sommermonaten auch gelingt. Dann enthält das Klarwasser kein Ammonium, das entstehende Nitrat übernimmt also im Sommer die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur des Ammoniums. Bei Unterschreitung einer kritischen Temperatur, die ungefähr bei 12°C liegt, kann eine vollständige Nitrifikation verfahrenstechnisch nicht garantiert werden, was auf eine eingeschränkte Aktivität der Mikroorganismen zurückzuführen ist (Frau Lübeck, BWB, pers. comm., 2008). Das zeigt sich auch in den erhöhten Ammoniumkonzentrationen am Klärwerksableiter in den Wintermonaten. Das erklärt die auffallend hohe zeitliche Variabilität der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen der drei Proben vom Klärwerksableiter, die an drei aufeinander folgenden Tagen genommen wurden, mit einer Spannbreite von ca. 7‰ (siehe Abb. 19), bei gleichzeitiger Übereinstimmung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen. Eine mögliche Ursache wäre zwar eine zeitlich variable  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen der N-Spezies im ungeklärten Abwasser. Wahrscheinlicher sind aber temperaturinduzierte Unterschiede in den Prozessabläufen im Klärwerk bei der Abwasserreinigung. Die mittlere Tagestemperatur am Tag der ersten Probenahme



(20.10.2006) lag mit 10,8°C unterhalb der kritischen Temperatur, an den anderen beiden Tagen (21./22.10.2006) mit Werten von 13,9 und 14,2°C hingegen darüber. So könnte die Klärwerksprobe mit der geringsten  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur auf eine unvollständige Nitrifikation zurückzuführen sein, zumal in dieser Probe eine, wenn auch geringe, Menge an Ammonium gemessen wurde (0,24 mg/l).

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur des Nitrats im Klarwasser sollte, wie schon für die GW-Proben in Cluster I beschrieben, zu einem Drittel aus der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur des atmosphärischen Sauerstoffs und zu zwei Dritteln aus der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur des Wassers resultieren. Zwar liegen für die Wasserisotopie im Klarwasser keine Messwerte von  $\delta^{18}\text{O}$  vor, doch lässt sich eine Spannbreite aus dem ursprünglichen Trinkwasser in den WW abschätzen, die im Einzugsgebiet des Klärwerkes Münchehofe liegen. Das sind die Wasserwerke Friedrichshagen, Wuhlheide und Kaulsdorf. In *Pekdeger et al. (1999)* ist für das geförderte Trinkwasser in Friedrichshagen eine  $\delta^{18}\text{O}$ -Spannbreite von -7,6 bis -5,5‰, für das Seewasser von -7,2 bis -5,35‰ und für das landseitige Wasser von -9,4 bis -7,5‰ angegeben. Unter der Annahme, dass sich diese Werte auch auf die WW-Standorte Wuhlheide und Kaulsdorf übertragen lassen, resultiert daraus eine potenzielle  $\delta^{18}\text{O}$ -Spanne im Klärwerks-Nitrat von +0,7 bis +4,5‰. Warum die gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen ca. 3‰ unterhalb dieser Spanne liegen, ist unklar. Vermutlich existiert in der Kläranlage neben dem nitrifizierten Ammonium eine weitere Nitratquelle, die eine geringere  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur aufweist, so dass die Nitrat-Mischsignatur entsprechend kleiner ist. In Frage käme beispielsweise primäres Nitrat im ungeklärten Abwasser.

Anhand der Isotopenuntersuchungen kann also für die Proben im Cluster I die vollständige Nitrifikation von Ammonium als N-Quelle für das Nitrat postuliert werden. Nitrat-Abbauprozesse sind nicht identifizierbar.

Die Frage ist nun, ob die Proben, die außerhalb des Clusters I plotten (B17/80OP und Cluster II mit B15/80OP und RKS3), einer anderen Stickstoffquelle zuzuordnen sind, oder aber die Proben ursprünglich die Isotopensignatur von Cluster I aufwiesen und somit die gleiche Quelle wie Cluster I haben, dann aber durch sekundäre Prozesse isotopisch verändert wurden.

Cluster II wird aus den Proben der Messstellen B15/80OP und RKS3 gebildet (Abb. 18, Abb. 22). Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen liegen innerhalb der Spannbreite des Clusters I und ebenso innerhalb der Spannbreite des rieselfeldbürtigen Ammoniums. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen unterscheiden sich mit Werten von +7,4 und +9,3‰ signifikant von Cluster I. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen außerhalb der potenziellen  $\delta^{18}\text{O}$ -Spannbreite von biologisch gebildetem Nitrat mit Ursprung im rieselfeldbürtigen Ammonium (siehe dazu Ausführungen zur Herkunft von Cluster I). Wie in Abb. 22 durch die Pfeile dargestellt, kann Denitrifikation bei den Messstellen des Clusters II zwar stattgefunden haben, rechnet man aber die  $\delta^{15}\text{N}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen entsprechend der zu erwartenden Fraktionierung zurück (entgegengesetzt der Pfeile in Abb. 22), dann liegen die Proben immer noch außerhalb von Cluster I. Denitrifikation allein kann also den isotopischen Unterschied von Cluster II zu Cluster I nicht erklären. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die höhere  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur auf Fraktionierungsprozesse durch Evaporation von Sickerwasser (*Amberger & Schmidt, 1987*) zurückzuführen ist. Es gibt einige Studien zur  $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherung in der Bodenlösung im ungesättigten Bereich durch Evaporation in ariden und semiariden Gebieten (z.B. *Allison & Hughes, 1983*; *Hsieh et al., 1998*) und an einem klimatisch vergleichbareren Standort, an dem GWN durch Schneeschmelze dominiert (*Robertson & Gazis, 2006*). Die Untersuchungen zeigen, dass die größten  $\delta^{18}\text{O}$ -Fraktionierungseffekte ( $\Delta\delta^{18}\text{O}$  max. 5‰) direkt unterhalb der Erdoberfläche auftreten, dann kontinuierlich mit zunehmender Tiefe abnehmen und bereits in einigen Zentimetern bis max. 6 m Tiefe keine Fraktionierungseffekte mehr sichtbar sind. Die Filteroberkanten der relevanten Messstellen im Untersuchungsgebiet liegen jedoch fast

ausschließlich in größeren Teufen von 5,5 und 8 m (siehe Anhang A. 2). Hinzu kommt, dass die Differenz der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen zwischen Cluster I und Cluster II 5,8‰-12‰ beträgt (siehe Abb. 21), und somit größer ist als der maximal beschriebene Fraktionierungseffekt in den genannten Studien. Eine Fraktionierung durch Evaporation als Ursache für die unterschiedliche Isotopie von Cluster I und II ist also unwahrscheinlich.

Wie oben schon erwähnt, sind systematische räumliche Zuordnungen der Isotopensignaturen der Proben zu bestimmten Rieselfeldflächen nicht möglich. Im Hinblick auf die chemische Signatur der Proben ist allerdings auffällig, dass seit 1995, d.h. seitdem hydrochemische Daten zur Verfügung stehen, ausschließlich die Proben in Cluster II neben Nitrat auch messbare Konzentrationen an Ammonium enthalten. Alle anderen Proben sind, zumindest seit 1995, frei von Ammonium. Eine Ausnahme ist Messstelle SGM-GWS2, wo vergleichsweise geringe Konzentrationen an Ammonium von max. 1,4 mg/l in den Jahren 2002 und 2003 gemessen wurden. Das gleichzeitige Auftreten von Nitrat und Ammonium, das prinzipiell ein thermodynamisches Ungleichgewicht darstellt, kann folgende Ursachen haben:

**(a)** Die Messstellen-Filterstrecke erfasst Aquiferbereiche mit unterschiedlichen Redox-verhältnissen, in denen jeweils Nitrat oder Ammonium stabil sind, d.h. aerob/subaerobe und anaerobe Bereiche. Während der Probenahme wurden dann die Wässer vermisch. Aufgrund des postulierten steilen vertikalen Redox-Gradienten unterhalb des Rieselfeldes könnte dieses Szenario möglich sein. Dann aber sollte die Nitrat-Isotopensignatur innerhalb von Cluster I liegen oder durch Denitrifikationsprozesse vom Cluster I in Richtung schwererer  $\delta^{15}\text{N}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen verschoben sein.

**(b)** Es konnte nicht genügend Sauerstoff zur Nitrifikation über die ungesättigte Zone nachgeliefert werden. Mayer *et al.* (2001) beschreiben, dass bakterielle Respiration in der Bodenzone einen Einfluss auf die  $^{18}\text{O}$ -Fraktionierung im Boden-Sauerstoff haben kann, und zwar dann, wenn der Austausch mit atmosphärischem Sauerstoff eingeschränkt ist. Der  $^{18}\text{O}$ -Fraktionierungsfaktor für bakterielle Respiration beträgt -15‰ (Lane & Dole, 1956; Guy *et al.*, 1993), der residuale Sauerstoff wird also während der Nitrifikation an  $^{18}\text{O}$  angereichert. Diese Hypothese erscheint plausibel, wenn sie auch am Standort nicht nachweisbar ist.

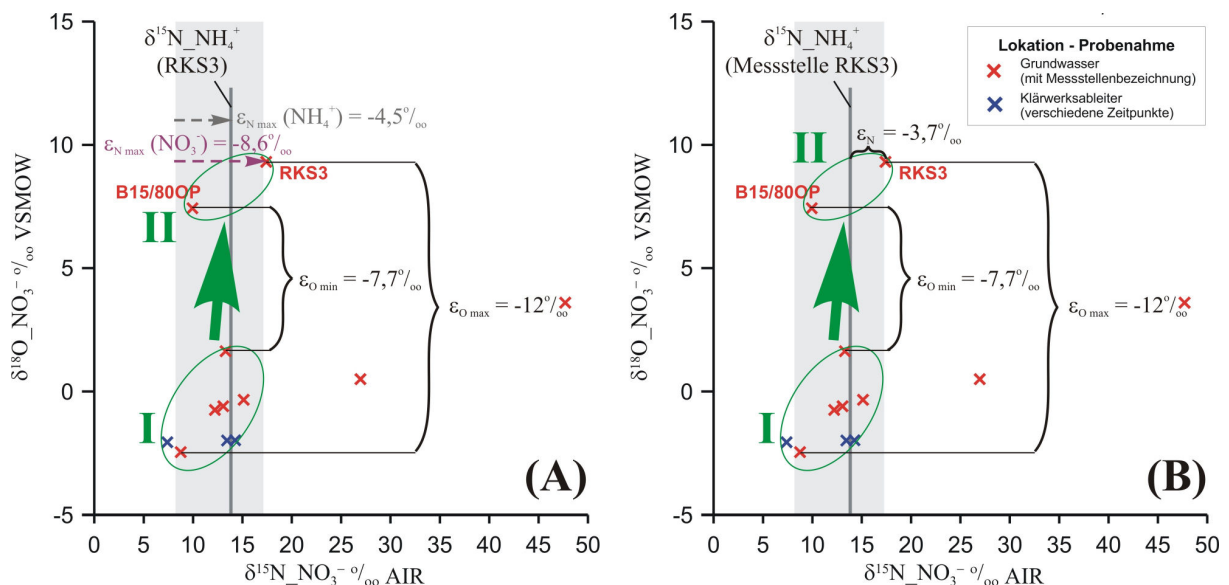
**(c)** Das gleichzeitige Auftreten von Nitrat und Ammonium ist ein Hinweis für Anammox und/oder DNRA. Die Hypothese wäre also, dass die Proben in Cluster II ursprünglich die Isotopensignatur von Cluster I hatten, dann aber ein Abbau von Nitrat durch Anammox und/oder DNRA mit einer weiteren Fraktionierung stattfand. Ein Indiz für diese Hypothese ist die geringere Nitratkonzentration der Proben in Cluster II im Vergleich zu in Cluster I, die einen Nitratabbau suggeriert.

Isotopenfraktionierung durch Anammox im GW ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Bei den beiden beteiligten Reaktionspartnern Ammonium und Nitrit/Nitrat (Gl. 2.4/2.5) sollte die Fraktionierung, analog zu anderen mikrobiellen Umsatzprozessen, zu einer Erhöhung der Isotopensignatur im Residual führen, d.h. also der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im residualen Ammonium sowie der  $\delta^{15}\text{N}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur im residualen Nitrat.

In Messstelle RKS3 sind diese Isotopensignaturen bekannt, so dass sich, wie in Abb. 21A dargestellt, Anreicherungsfaktoren für eine potentielle Anammox in RKS3 abschätzen lassen. Aus der Differenz der gemessenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im Ammonium von RKS3 (+13,3‰) und der minimalen gemessenen initialen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur des abwasserbürtigen Ammoni-ums (+8,8‰) resultiert ein maximaler  $^{15}\text{N}$ -Anreicherungsfaktoren für Ammonium ( $\epsilon_{\text{N-NH}_4\text{max}}$ ) von -4,5‰. Da aber die gemessene  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur vom Ammonium in RKS3 innerhalb der Spann-breite der potenziellen, primären Abwassersignatur liegt, ergibt sich ein minimaler  $^{15}\text{N}$ -Anreicherungsfaktor ( $\epsilon_{\text{N-NH}_4\text{min}}$ ) von 0‰. Die Spannbreite von  $\epsilon_{\text{N-NH}_4}$  beträgt also -4,5 bis 0‰. Die Berechnung des  $^{15}\text{N}$ -Anreicherungsfaktors für Nitrat erfolgt analog. Aus der

Differenz der gemessenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im Nitrat (+17,4‰) und der minimalen gemessenen initialen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur des abwasserbürtigen Ammoniums (+8,8‰), das die ursprüngliche Quelle von Nitrat darstellt, resultiert ein maximaler  $^{15}\text{N}$ -Anreicherungsfaktoren für Nitrat ( $\epsilon_{\text{N-NO}_3\text{max}}$ ) von -8,6‰. Der Wert für  $\epsilon_{\text{N-NO}_3\text{max}}$  verringert sich entsprechend, wenn das Nitrat vor oder nach der Anammox der Denitrifikation unterlag. Der Minimalwert  $\epsilon_{\text{N-NO}_3\text{min}}$  beträgt auch hier 0‰, da die gemessene  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur vom Nitrat in RKS3 innerhalb der Spannbreite der potenziellen, primären Abwassersignatur liegt. Die Spannbreite von  $\epsilon_{\text{N-NO}_3}$  beträgt also -8,6 bis 0‰. Für  $^{18}\text{O}$  liegt der Anreicherungsfaktor ( $\epsilon_{\text{O-NO}_3}$ ) zwischen -7,7 und -12‰. Diese Spannbreite ergibt sich aus dem Abstand zwischen Cluster I als dem Ursprung und Cluster II.

Problematisch ist, dass nur die Probe RKS3 für dieses Konzept der Fraktionierung durch Anammox belastbar ist, da nur hier Isotopendaten sowohl von Ammonium als auch von Nitrat vorliegen. Dadurch unterscheiden sich weder die primäre  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur von verrieseltem, isotopisch unbeeinflusstem Ammonium, noch die sekundäre  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur des aus der Nitrifikation stammenden Nitrats vor der Anammox (Cluster I), noch die tertiäre  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur des residualen Nitrats nach der Anammox (Cluster II) signifikant voneinander.



**Abb. 21: Konzeptionelles Diagramm der  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen von Nitrat zur Darstellung der Isotopenfraktionierung durch Anammox (A) und durch DNRA (B). Der grau schattierte Bereich zeigt jeweils die postulierte, nach Eintritt ins GW unbeeinflusste  $\delta^{15}\text{N}$ -Spannbreite von rieselfeldbürtigem Ammonium.**

Ein weiterer potentieller, die Isotopensignatur von Cluster II verursachender Prozess wäre DNRA (Gl. 2.13). Aus geochemischer Sicht unter Berücksichtigung des steilen Redoxgradienten unterhalb des Rieselfeldes wäre vorstellbar, dass dieser Prozess (*Smith et al., 1991, Stumm & Morgan, 1996*). Dazu müsste Nitrat relativ schnell in Bereiche mit geringem Redoxpotential transportiert werden, was am Standort hydrodynamisch möglich ist.

Die konzeptionelle Vorstellung der Isotopenfraktionierung durch DNRA ist in Abb. 21B für die Probe RKS3 dargestellt. Im residualen Nitrat von RKS3 ist  $^{15}\text{N}$ , wie für mikrobiell induzierte Reaktionen zu erwarten, gegenüber  $^{15}\text{N}$  im neu gebildeten Ammonium der gleichen Probe angereichert ( $\epsilon_{\text{N}} = -3,7‰$ ). Dieser Wert entspräche allerdings nur dann dem realen Anreicherungsfaktoren  $\epsilon_{\text{N-real}}$ , wenn die gemessene Gesamtmenge an Ammonium (300  $\mu\text{mol/l}$ ) vollständig aus der DNRA stammen würde. Es ist aber nicht bekannt, ob auch

primäres rieselfeldbürtiges Ammonium vorhanden ist, das nicht aus der DNRA stammt, und das eine eigene  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur besitzt. Dann wäre die resultierende  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur eine Mischsignatur aus zwei Ammoniumquellen. Da aber weder das Mischungsverhältnis, noch die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur vom DNRA-bürtigen Ammonium bekannt ist, und die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur vom abwasserbürtigen Ammonium bei RKS3 auch nur in einer Spannbreite angegeben werden kann (grauer Balken in Abb. 21), ist  $\varepsilon_{\text{N\_real}}$  nicht bestimmbar.  $\varepsilon_{\text{N\_real}}$  ist sozusagen durch eventuell vorhandenes rieselfeldbürtiges Ammonium "maskiert". Deshalb ist in dem Moment, wo die Menge an primärem Ammonium und seine  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur nicht bekannt sind, die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur einer Probe zur Identifikation von DNRA nicht geeignet. Besser geeignet ist  $\delta^{18}\text{O}$ . Der an der Reaktion beteiligte Sauerstoff mit seiner  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur kann ausschließlich aus dem residualen Nitrat stammen und ist nicht durch "fremdes" Nitrat oder andere Sauerstoffquellen "maskiert". Somit ergibt sich die  $\delta^{18}\text{O}$ -Fraktionierung aus dem Abstand von RKS3 und Cluster I, der in einer Spannbreite  $-7,7\text{‰} \leq \varepsilon_{\text{O}} \leq -12\text{‰}$  angegeben werden kann (Abb. 21B).

B15/80OP, die zweite Probe im Cluster II, ist nicht geeignet, das DNRA-Konzept zu überprüfen. Der Ammoniumgehalt in der Probe war zu gering ( $10 \mu\text{mol/l}$ ), um daran die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur zu ermitteln. Aufgrund dieser geringen Ammoniumkonzentrationen ist einerseits fraglich, ob DNRA hier stattgefunden hat, wenn kein Ammonium entstanden ist. Andererseits aber könnte das DNRA-bürtige Ammonium sofort adsorbiert worden sein.

Zusammenfassend lässt sich die Historie der Proben in Cluster II nicht eindeutig klären. Es sind drei Möglichkeiten offen:

- 1.) Die Stickstoffquelle war rieselfeldbürtiges Ammonium, das nitrifiziert wurde. Der zur Nitrifikation notwendige Sauerstoff war durch bakterielle Respiration vor der Nitrifikation an  $^{18}\text{O}$  angereichert.
- 2.) Die Stickstoffquelle war rieselfeldbürtiges Ammonium, das nitrifiziert wurde. Das entstandene Nitrat hatte die Isotopensignatur der Proben in Cluster I. Durch Verlagerung des Nitrats in Bereiche mit geringerem Redoxpotential erfolgte ein partieller Abbau von Nitrat durch Anammox.
- 3.) Die Stickstoffquelle war rieselfeldbürtiges Ammonium, das nitrifiziert wurde. Das entstandene Nitrat hatte die Isotopensignatur der Proben in Cluster I. Durch Verlagerung des Nitrats in Bereiche mit geringerem Redoxpotential erfolgte ein partieller Abbau von Nitrat durch DNRA.

Die Nitrat-Isotopie von B17/80OP weicht mit ihrer hohen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur völlig von den bisher beschriebenen Proben ab (Abb. 22). Aufgrund vergleichbarer lokaler Verhältnisse ist, wie bei den anderen Proben, mit Ausnahme von GAB7OP, anzunehmen, dass das Nitrat ebenso aus der Nitrifikation von desorbiertem Ammonium bzw. von Ammonium aus der Mineralisation von OM stammt. Neben der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur ist auch die  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur gegenüber Cluster I erhöht. Denitrifikation könnte also zumindest zum Teil für die Verschiebung von der Abwassersignatur weg verantwortlich sein. Selbst wenn aber Denitrifikation stattgefunden haben sollte, die zu einer Erhöhung der  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur entlang der Denitrifikations-spezifischen Regressionsgeraden (violetter Pfeils in Abb. 22) führte, hatte die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur vor der Denitrifikation zumindest einen Wert von ca.  $+35\text{‰}$ . In *Kendall (1998)* ist aber für abwasserbürtiges Nitrat eine maximale  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur von  $+25\text{‰}$  angegeben (Abb. 3). Es muss also ein weiterer Fraktionierungsprozess stattgefunden haben, der die Verschiebung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur verursachte. Die Erklärung wäre Nitrifikation unter anderen Randbedingungen als bei den Proben in Cluster I. Wohingegen bei Cluster I eine vollständige Nitrifikation postuliert wurde, könnte die Nitrifikation bei B17/80OP in einem offenen System stattgefunden haben. Das gebildete Nitrat wurde abgeführt bevor Ammonium vollständig umgesetzt

werden konnte, wodurch es zu einer permanenten Erhöhung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur sowohl im residualen Ammonium, als auch im neu gebildeten Nitrat kam (Kurve B in Abb. 5).

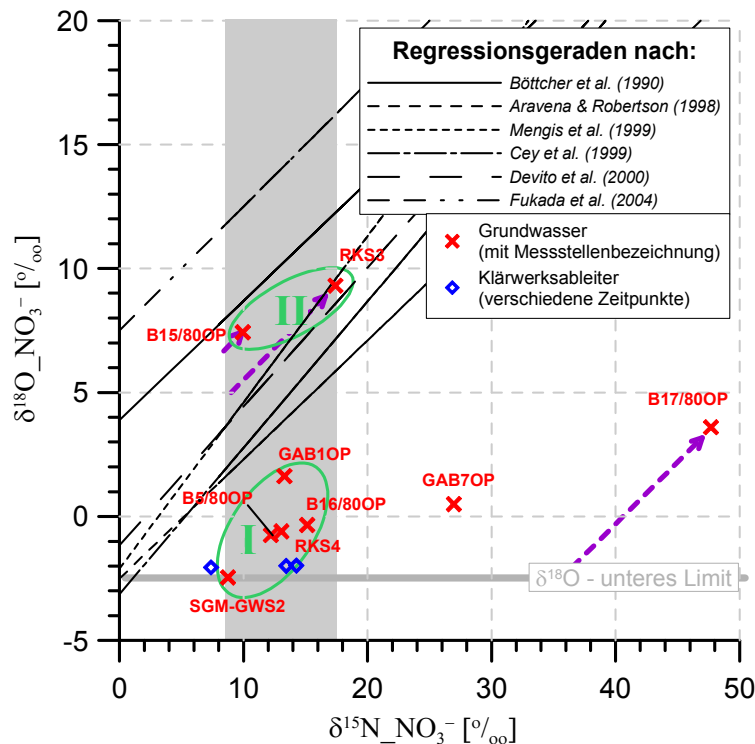


Abb. 22: Konzeptionelle Darstellung der Isotopenfraktionierung durch Denitrifikation. Die schwarzen Linien sind publizierte Denitrifikations-Regressionsgeraden. Der graue Bereich kennzeichnet die postulierte, primäre Ammonium- $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur. Die violetten Pfeile stellen die potenzielle Verschiebung der Isotopensignatur durch Denitrifikation bei einer mittleren Steigung der Regressionsgeraden  $\epsilon_N:\epsilon_O = 2:1$  dar (abgeleitet aus den publizierten Regressionsgeraden). Das untere  $\delta^{18}\text{O}$ -Limit entspricht dem geringsten gemessenen Isotopenwert in den GW-Proben. Der gelbe Pfeil symbolisiert die potenzielle Verschiebung der Isotopensignatur von B17/80OP durch Nitrifikation im offenen System.

### 4.3 Zwischenergebnisse

$\delta^{15}\text{N}$  vom gelösten Ammonium in den anaeroben tiefen Aquiferbereichen, die vermutlich von Abbaureaktionen unbeeinflusst sind, weist die ursprüngliche Abwassersignatur auf. Eine leichte Anreicherung oberflächennah unterhalb des Rieselfeldes ist auf kinetische Fraktionierung zurückzuführen, wahrscheinlich verursacht durch unvollständige Nitrifikation in der oberflächennahen aeroben gesättigten Zone oder durch Anammox, ausgelöst durch die Verlagerung von Nitrat in anaerobe Bereiche. Dieses Nitrat stammt aus der oberen gesättigten Zone, in der Nitrat dominiert, das überwiegend durch vollständige Nitrifikation des verfügbaren Ammoniaks entstanden ist. Einige Nitrat-  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen lassen auf zwei alternative Fraktionierungsmechanismen schließen, entweder war der für die Nitrifikation nötige Sauerstoff primär angereichert, zurückzuführen auf konkurrierenden Sauerstoffverbrauch durch aerobe Respiration mit einer gleichzeitig eingeschränkten Sauerstoffnachlieferung, oder das Nitrat wurde nach einer Verlagerung in anaerobe Bereiche partiell durch Anammox oder DNRA abgebaut. Der Abbau von Nitrat durch Denitrifikation lässt sich anhand der Isotopensignaturen nicht feststellen, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden.

Im Abstrom des Rieselfeldes fallen zwei Proben mit isotopisch angereichertem Ammonium auf. Zwei unterschiedliche Fraktionierungsprozesse sind möglich, unvollständige Nitrifikation

am oberen Rand der Ammoniumfahne und/oder Anammox durch die Verlagerung von Nitrat aus dem flachen Rieselfeldbereich in tiefere abstromige anaerobe Bereiche.

Zwei nahe der Erpe gelegene Messstellen zeigen signifikant geringere Ammonium-  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen, die entweder auf Fraktionierungsprozesse durch Sorption von abwasserbürtigem Ammonium oder auf eine geogene Ammoniumquelle (Mineralisation von Torf) zurückzuführen sind.

## 5 Konzeptionelles hydrogeochemisches und isotopenchemisches Regime

### 5.1 Chlorid als Indikator für Abwassereinfluss und Salzwasseraufstieg

#### 5.1.1 Abwasserbürtiges Chlorid

Der Durchbruch der rieselfeldbürtigen Chloridkontamination an den WW-Brunnen der Galerien A und B erfolgte bereits in den 1980er Jahren mit Maximalkonzentrationen über 200 mg/l. Rezent befindet sich die Rückseite der Chloridfahne im Bereich der Brunnen. Neben bereits dekontaminierten Bereichen unterhalb und im nahen Abstrom des Rieselfeldes sind lokal noch erhöhte Chloridkonzentrationen messbar. Diese sind wahrscheinlich auf lokal begrenzte, im Vergleich zum umliegenden Sediment durch geringere Leitfähigkeiten geprägte Zonen im GWL zurückzuführen (Feinsand- und Schlufflinsen), die einen typischen Tailing-Effekt hervorrufen.

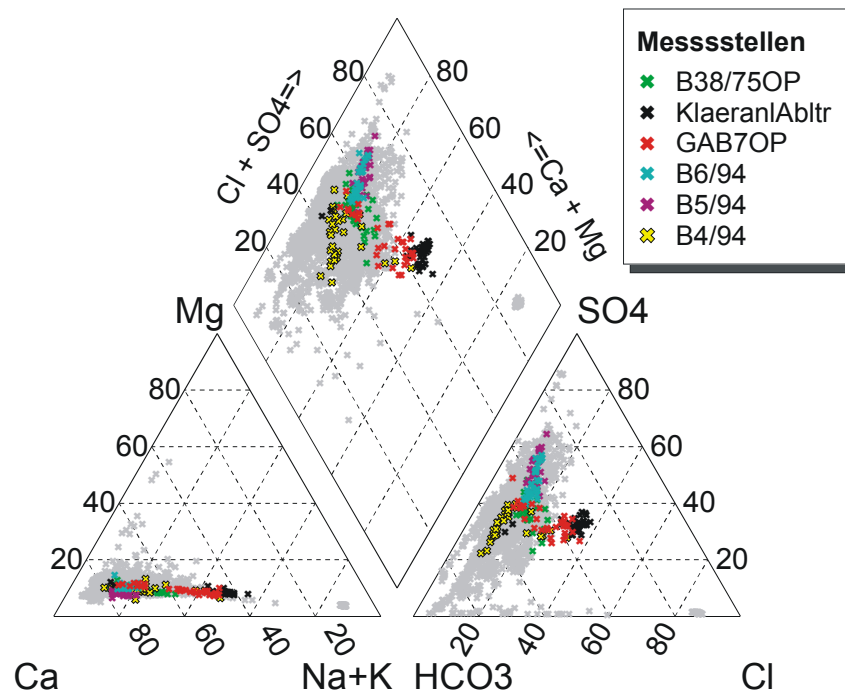


Abb. 23: PIPER-Darstellung der Proben im Untersuchungsgebiet von 1995 bis 2006. "KlaeranlAbltr" bezeichnet den Klarwassereinlauf des Klärwerks Münchehofe in die Erpe. Unmittelbar neben oder unterhalb der Erpe verfilterte Messstellen sind farbig hervorgehoben.

Die erhöhten Chloridkonzentrationen an den nahe der Erpe flach ausgebauten Messstellen (B4/95, B5/95, B6/95, B38/75OP) lassen zunächst die Infiltration von abwasserbeeinflusstem Erpewasser in den GWL vermuten. Allerdings weist nur B4/94 im Zeitraum 1995-2006 temporär eine Klarwasser beeinflusste, für den Unterlauf der Erpe typische Signatur auf (Abb. 23), die eindeutig auf eine Erpe-Infiltration zurückgeführt werden kann. Die Infiltrationsereignisse lassen sich auf die drei Probenahmezeitpunkte Dezember 1998, März 2000 und September 2001 datieren. Damit wird die in *BWB* (1994) postulierte Erpeinfiltration im Bereich nördlich der Heidemühle zwar grundsätzlich bestätigt, wahrscheinlich muss aber die Infiltrationsrate relativiert und die Infiltration insgesamt als zeitlich sehr begrenztes

Phänomen eingeschätzt werden. Die Ursache der hohen Chloridgehalte an den anderen erwähnten Messstellen bleibt fraglich.

Eine weitere klarwasserbeeinflusste Messstelle ist GAB7OP. Die chemische Signatur der Probe entspricht zeitweise der Klarwasserzusammensetzung am Klärwerksableiter (Abb. 23). Wie schon in BWB (1992) beschrieben, infiltriert Wasser aus nahe gelegenen Klarwasserteichen (siehe Anhang A. 1) in das GW (*Frau Lübeck, BWB, pers. comm., 2008*).

### 5.1.2 Tiefenwasserbeeinflussung

Lokaler Salzwasseraufstieg aus tieferen, prätertiären Aquiferen ist im Bereich des Brunnens 10 der B-Galerie aufgrund der chemischen Signatur bestätigt. Auch die Messstelle B31A/75 liegt zeitweise im Einflussbereich dieser tiefer Wässer (Abb. 24). Ursache für diesen Salzwasseraufstieg ist die zeitweise zu hohe Wasserentnahme an den WW-Brunnen im Bereich vermuteter geologischer Fenster im Rupelton, die in der Vergangenheit wiederholt zu einer hydraulischen Entlastung der Salzwasser führenden prätertiären Aquifere führten (*Herr Dünnbier, BWB, pers. comm., 2006*).

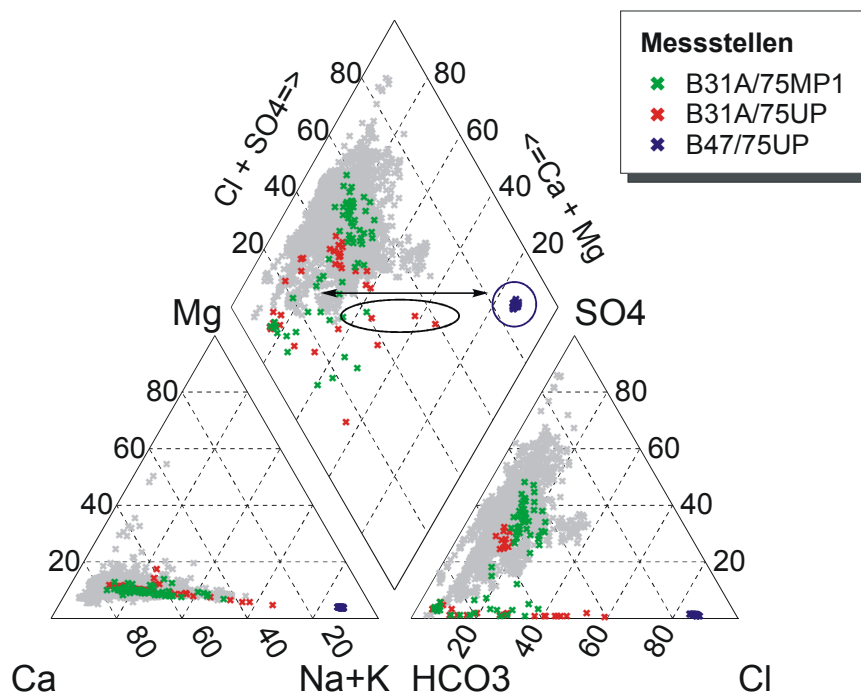


Abb. 24: PIPER-Darstellung der Proben im Untersuchungsgebiet von 1995 bis 2006. Innerhalb des blauen Kreises liegen Proben aus dem versalzten Tiefenwasser unterhalb des Rupel (Messstelle B47/75UP), innerhalb der schwarzen Ellipse die vom Salzwasseraufstieg beeinflussten Proben. Der Pfeil zeigt die Richtung der Mischung von Süß- und Salzwasser (nach *Appelo & Postma, 2005*).

## 5.2 Austrags-, Ausbreitungs- und Abbauprozesse der Stickstoffspezies

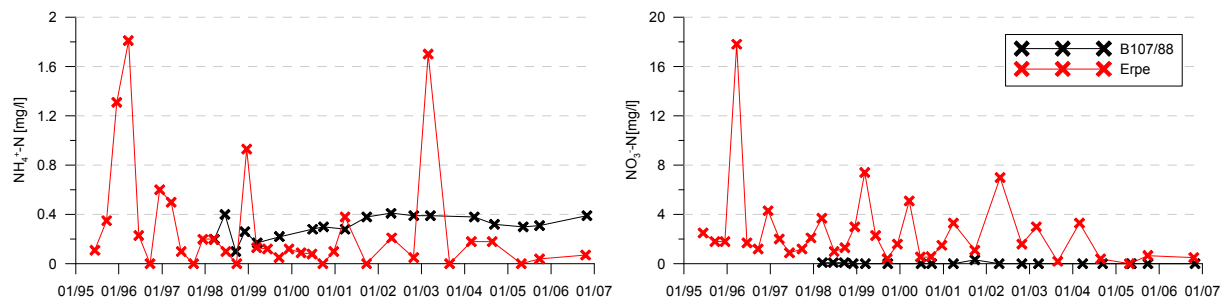
### 5.2.1 Ammonium

Infolge der Sorptionseigenschaften von Ammonium bewegt sich die Ammoniumfahne zeitverzögert im Vergleich zu konservativen Stoffen durch den GWL. Deshalb befindet sich, im Gegensatz zum Chlorid, noch die Hauptfracht an Ammonium im GWL und wurde noch nicht über die WW-Brunnen aus dem Aquifer entfernt.



Der vom Rieselfeld unbelastete Bereich im Anstrom des Rieselfeldes mit der Messstelle B107/88 sowie die Erpe oberhalb des Klärwerkseinleiters enthalten verhältnismäßig geringe Konzentrationen von Ammonium und Nitrat (Abb. 25), im Gegensatz zum Rieselfeld und dem Abstrombereich des Rieselfeldes (Anhang A. 11, A. 12). Daher können andere Stickstoffeinträge neben der Rieselfeldbewirtschaftung (z.B. aus der Landwirtschaft) vernachlässigt werden.

Auffällig ist, dass noch immer die höchsten Konzentrationen unter dem Rieselfeld (10-20 m u. GOK) gemessen werden (siehe Anhang A. 11), obwohl die Infiltration von abwasserbürtigem Ammonium spätestens im Jahr 1990, also vor über 15 Jahren, beendet war.



**Abb. 25: Gemessene Ammonium- und Nitratkonzentrationen in der Backgroundmessstelle B107/88 und in der Erpe oberhalb des Klärwerkseinleiters im Zeitraum 1995-2006**

Es sind drei Hypothesen zur Herkunft des rezent gemessenen gelösten Ammoniums direkt unter dem Rieselfeld möglich:

1. primär abwasserbürtiges Ammonium aus der Rieselfeldbewirtschaftung
2. abwasserbürtiges sorbiertes Ammonium an den Austauschern in der ungesättigten und gesättigten Zone
3. Ammonium aus der Mineralisation von natürlichem und abwasserbürtigem, im Aquifer akkumuliertem organischem Material in der ungesättigten und gesättigten Zone

**zu 1.)** Unter Annahme einer mittleren natürlichen GWN von 150 mm/a und einer effektiven Porosität  $n_{eff}$  von 0,25 ergibt sich für die ungesättigte Zone eine Fließgeschwindigkeit von 0,6 m/a und für einen Zeitraum von 15 Jahren (1990-2005) eine Fließstrecke von 9 m. Bei einer Mächtigkeit der ungesättigten Zone unter dem Rieselfeld von 5 m im Mittel ergibt sich eine 1,8fache Durchströmung mit versickertem Niederschlagswasser. Primär abwasserbürtiges Ammonium sollte also aus der ungesättigten Zone ausgewaschen sein.

Für die gesättigte Zone unterhalb des Rieselfeldes ergibt sich unter Annahme eines mittleren GW-Gefälles von 1,6‰<sup>5</sup>, eines mittleren  $k_f$  von  $3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ <sup>6</sup> und einer effektiven Porosität von 0,25 eine GW-Fließgeschwindigkeit von ca. 60 m/a bzw. eine Fließstrecke von 900 m in 15 Jahren. Da sich das Rieselfeld in seiner maximalen Nord-Süd-Ausdehnung über ca. 1200 m erstreckt, könnten sich gegenwärtig also noch Reste primären abwasserbürtigen Ammoniums unterhalb des südlichen Rieselfeldes befinden.

**zu 2.)** Der potenzielle Rückhalt von Ammonium an den Austauschern hängt von der Höhe der KAK ab, d.h. vom Gehalt an austauschswirksamen Mineralen, wie Tonmineralen und Eisen(hydr)oxiden, und OM (Tab. 3). Der Anteil an Tonmineralen wurde nicht genau quantifiziert, die Menge an Eisen(hydr)oxiden beträgt innerhalb der Ammoniumkontamination ca. 400-600 mg/kgTS (siehe Kap. 3.4.4). Die gemessenen  $C_{org}$ - und TOC-Gehalte (Tab. 1) lassen eine

<sup>5</sup> berechnet aus dem mittleren GW-Gefälle zwischen den Messstellen GAB2 und B16/80 im Zeitraum 1995-2005

<sup>6</sup> Annahme siehe Kap. 3.3 (Hydrogeologische Verhältnisse)

hohe KAK zwischen 75 und 200 meq/kg in der ungesättigten bzw. 0,45 und 1,2 meq/kg in der gesättigten Zone erwarten<sup>7</sup>. Demgegenüber steht eine geringe, innerhalb der Ammoniumfahne gemessene Menge an austauschbarem, d.h. adsorbiertem Ammonium von maximal 0,4 meq/kgTS (Tab. 4). Es ist aber zu erwarten, dass große Mengen an sorptionswirksamem OM über das Abwasser in den GWL eingetragen wurden. Durch Filtration und in Abhängigkeit vom Sorptionsverhalten konnte es im Aquifer unterhalb des Rieselfeldes akkumuliert werden und auf diese Weise die natürliche KAK anthropogen erhöht werden. Natürliche und anthropogene Huminstoffe beispielsweise adsorbieren an Metalloxyhydroxiden, welche oft als Überzug auf den Sedimentkörnern vorkommen, und liefern zusätzlich zu den geogenen, austauschbaren Mineralen ein Sorptionsmedium (*Barber et al., 1992*). Für die Menge an OM im Abwasser geben *Henze et al. (1995)* Werte bis 165 gC/m<sup>3</sup> an<sup>8</sup>. Des Weiteren ließ sich noch 2006 ein ca. 1 m mächtiger, stark Eisen(hydr)-oxid-haltiger Horizont in einigen ehemaligen Absetzbecken auf dem Plan C nachweisen, die auf die Lagerung von Eisenschlämmen zurückzuführen sind und wo ebenfalls eine hohe KAK angenommen werden kann. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass während der Schlamm Lagerung Eisen(hydr)oxide in tiefere Aquiferbereiche verfrachtet wurden.

Tab. 3: Kationenaustauschkapazität (KAK) ausgewählter Boden- und Sedimentbestandteile (nach *Appelo & Postma, 2005*)

	KAK [meq/kgTS]
Tonminerale	30-2000 (im Mittel 50-1000)
Goethit und Hämatit	bis 1000
organisches Material (OM)	1500-4000 (pH=8)

**zu 3.)** Dass ein rezenter OM-Abbau in Teilbereichen des Rieselfeldes stattfindet, zeigt die erhöhte Alkalinität unterhalb des Rieselfeldes (Anhang A. 18). Es ist zu vermuten, dass dadurch Ammonium freigesetzt wird, das vor der Mineralisation am OM sorbiert war, sowie chemisch gebundenes Ammonium. Welche Rolle zukünftig die Mineralisation von OM als N-Quelle spielt, hängt von der potentiell akkumulierten Menge an rieselfeldbürtigem OM ab. Die im Jahr 2000 gemessenen Mengen an N<sub>org</sub> (Tab. 4) lassen auf einen großen organischen Pool schließen.

<sup>7</sup> Berechnungsgrundlage ist die in *Appelo & Postma (2005)* angegebene KAK für organischen Kohlenstoff (1500-4000 meq/kgC) sowie der gemessene Gehalt an C<sub>org</sub> von 5% in der ungesättigten Zone und an TOC von 300 mgC/kg in der gesättigten Zone.

<sup>8</sup> angegeben als chemischen Sauerstoffverbrauch (CSB)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Ammoniumverteilung im Aquifer nur teilweise mit den verfügbaren Daten erklärt werden kann und deshalb die Mechanismen, die zu den hohen Ammoniumkonzentrationen in flachen und tiefen Bereichen unterhalb des Rieselfeldes führen, nur vermutet werden können. Durch OM-Akkumulation unterhalb des Rieselfeldes erhöhte sich wahrscheinlich während der Rieselfeldbewirtschaftung die Zahl der Sorptionsplätze bzw. die KAK, so dass mehr Ammonium sorbiert werden konnte als im unbelasteten Sediment. Die rezente Freisetzung von Ammonium erfolgt vermutlich durch drei Prozesse:

- Verringerung der Sorptions- bzw. Kationenaustauscherplätze durch OM-Lösung und –Mineralisation
- Freisetzung von chemisch gebundenem Ammonium aus der OM-Mineralisation
- Freisetzung aus Kationenaustauschern durch konkurrierende Kationen im nachfließenden unbelasteten GW

Tab. 4: Gemessene Gehalte an Stickstoffspezies in Sedimentproben der ungesättigten und gesättigten Zone unterhalb des Rieselfeldes

	Ammonium (gelöst) [mg N/l]	Ammonium (austauschbar) [mg N/ kg TS]	Ammonium (fixiert) [mg N/kg TS]	Nitrat (gelöst) [mg N/l]	N <sub>org</sub> [mg/kg TS]	Literaturquelle
ungesättigte Zone	0,3-6,3 (Porenlösung)	-	-	66-300 (Porenlösung)	5-170	BWB (1992)
Gesättigte Zone	-	3-5	10-30	-	20-30 (Kjeldahl)  80-170 (C/N-Analyse)	FUGRO (2000)

Abbauprozesse von Ammonium während der Untergrundpassage lassen sich am Standort nur durch die Isotopenanalysen nachweisen (siehe Kap. 4). Innerhalb der Ammoniumfahne ist kein Ammoniumabbau festzustellen. Hinweise für unvollständigen Ammoniumabbau finden sich im oberen Bereich der Fahne unterhalb des Rieselfeldes, sowie im Abstrom des Rieselfeldes. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob die Isotopensignaturen auf Nitrifikation oder Anammox zurückzuführen sind. Unabhängig davon, ob nun Nitrifikation oder Anammox stattfindet, wird aber Ammonium aus dem GW entfernt. Eine Quantifizierung der Abbaumengen ist allein auf der Grundlage der hydro- und isotochemischen Daten nicht möglich.

### 5.2.2 Nitrat

Auffällig sind die geringen Ammoniumkonzentrationen im oberflächennahen Bereich des Rieselfeldes (bis 10 m u. GOK). Einerseits könnte das Ammonium in diesem Bereich durch niederschlagsbürtiges Sickerwasser ausgewaschen sein. Da aber dort oxische Verhältnisse herrschen (Anhang A. 13), dominiert Nitrat als die unter diesen Redoxverhältnissen stabile Stickstoffspezies (Anhang A. 12).

Die Frage ist nun, woher die hohen Nitratkonzentrationen auf dem Areal des Rieselfeldes stammen. Da Nitrat nicht oder nur wenig durch Sorption zurückgehalten wird, ist primäres

abwasserbürtiges Nitrat nicht mehr zu erwarten<sup>9</sup>. Damit verbleiben folgende potenzielle Nitratquellen:

- desorbiertes und anschließend nitrifiziertes Ammonium
- nitrifiziertes Ammonium, freigesetzt durch OM-Lösung und Mineralisation

Wie die Isotopensignaturen von Nitrat zeigen, wird Ammonium in der ungesättigten Zone und der aeroben gesättigten Zone aufgrund der oxidischen Verhältnisse sofort nach seiner Freisetzung vollständig nitrifiziert (Gl. 2.3). Auch in der oberen anaeroben gesättigten Zone findet dieser Prozess statt, doch wird hier Ammonium nicht vollständig abgebaut, wie die Isotopensignaturen von Ammonium zeigen. Dass Nitrifikationsprozesse in der Bodenzone die Ursache für die Nitratkontamination sein könnten, wurde schon in *BWB (1992)* vermutet. Eine Ausnahme stellt Messstelle GAB7OP dar. Dort wurde versickertes Klarwasser als Nitratquelle identifiziert (siehe Kap. 3.5.1).

Aufgrund seines nicht-sorptiven Verhaltens sollte Nitrat mit dem Sickerwasser aus der natürlichen GWN in tiefere Bereiche bzw. entsprechend des GW-Fließregimes abstromig verfrachtet werden. Wenn man berücksichtigt, dass die hohen Nitratkonzentrationen auf der Rieselfeldfläche wenigstens seit 1980 vorkommen, müsste sich das Nitrat, wenn es nicht abgebaut wird, entsprechend der GW-Fließgeschwindigkeit (ca. 60 m/a, Berechnung siehe Kap. 4.2.1) mehr als 1500 m abstromig ausgebreitet haben. Das ist aber nicht der Fall. Zwar ist Nitrat zeitweise in einigen der abstromig gelegenen oberflächennahen Messstellen präsent, doch befindet sich die Filterstrecke dort im Übergangsbereich zwischen gesättigter und ungesättigter Zone, so dass von einer Nitrifikation vor Ort ausgegangen werden kann. Aufgrund des begrenzten Vorkommens von Nitrat und dem steilen vertikalen Konzentrationsgradienten ist also zu vermuten, dass das rezent auf dem Rieselfeld vorhandene Nitrat abgebaut wird. Potenzielle Nitrat-Abbauprozesse sind:

1. heterotrophe Denitrifikation (Gl. 2.10)
2. autotrophe Denitrifikation (Gl. 2.11)
3. Denitrifikation mit zweiwertigem Eisen (Gl. 2.12)
4. Dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium - DNRA (Gl. 2.13)
5. Anaerobe Ammoniumoxidation - Anammox (Gl. 2.4).

Basierend auf den ermittelten Isotopendaten konnten diese Prozesse am Standort weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden (siehe Kap. 4).

**zu 1. - heterotrophe Denitrifikation)** Die Nitrat-führenden Aquiferbereiche enthalten gleichzeitig die höchsten DOC-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet (maximal 38 mg/l), die ebenfalls auf die oberflächennahen Bereiche unterhalb des Rieselfeldes beschränkt sind und einen ebenso steilen vertikalen Gradienten wie Nitrat zeigen (Anhang A. 12). Im Abstrom bleibt die DOC-Konzentration bis zu den WW-Brunnen auf einem relativ konstanten Niveau von 5-9 mg/l. Diese Korrelation der Verteilung von Nitrat und DOC ist ein bedeutender Hinweis für die Existenz heterotropher Denitrifikation. Zur Überprüfung, ob überhaupt genügend gelöstes DOC zum vollständigen Abbau von Nitrat durch heterotrophen Denitrifikation vorhanden ist, wurden die Mengenverhältnisse beider Reaktionspartner unter Berücksichtigung des molaren stöchiometrischen Verhältnisses  $\text{DOC:NO}_3 = 5:4$  bei der Reaktion geplottet (Abb. 26). Es ist zu erkennen, dass praktisch alle Proben, die eine hohe Nitratkonzentration aufweisen, gleichzeitig ein DOC-Defizit aufweisen. Das betrifft nahezu

---

<sup>9</sup> Abschätzung analog zur potentiellen Versickerung von primär abwasserbürtigem Ammonium (im selben Kapitel)

alle nitratführenden Rieselfeldproben. Es müssen also entweder weitere DOC-Quellen oder weitere Elektronendonoren für die Reduktion von Nitrat existieren. Wie bereits hinsichtlich der Ammoniumherkunft vermutet wurde, kann abwasserbürtiges, akkumuliertes OM als weitere Quelle für DOC in Frage kommen.

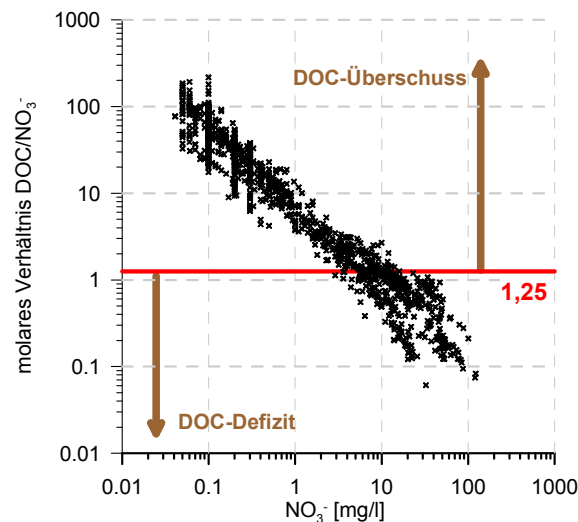


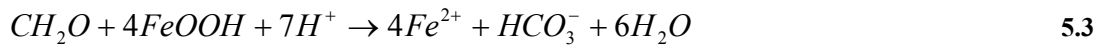
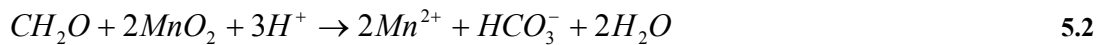
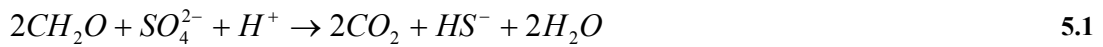
Abb. 26: Molare Verhältnisse von DOC zu Nitrat in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration für alle Proben mit einem messbaren Gehalt an Nitrat. Die rote Linie zeigt das molare stöchiometrische Verhältnis bei der heterotrophen Denitrifikation ( $\text{DOC}:\text{NO}_3^- = 5:4$ ). Proben unterhalb der roten Linie enthalten nicht genug DOC, um Nitrat vollständig durch heterotrophe Denitrifikation abzubauen.

**zu 2. - autotrophe Denitrifikation)** Grundsätzlich ist autotrophe Denitrifikation durch erhöhte Sulfat- und Eisenkonzentrationen im GW indiziert. Im Gegensatz zur Sulfatkonzentration im unkontaminierten Rieselfeldanstrom mit Werten zwischen 16-100 mg/l und dem primären rieselfeldbürtigen Abwasser mit Werten zwischen 140-160 mg/l (BWB, 1992) wurden seit Ende der 1970er bis Anfang der 1990er Jahre oberflächennah im Abstrom des Rieselfeldes Konzentrationen bis 300 mg/l gemessen. Noch höher waren die in den 1990er Jahren gemessenen Konzentrationen oberflächennah unter dem Rieselfeld mit Werten bis zu 620 mg/l (Anhang A. 17). Diese extrem hohen Konzentrationen können nur aus einem sekundären Prozess stammen. Selbst wenn primäres, abwasserbürtiges Sulfat solche hohen Konzentrationen enthalten hätte, wäre es bereits aufgrund seines nicht-sorptiven Verhaltens im GW aus Bereichen unterhalb des Rieselfeldes mit dem nachströmenden Hintergrundwasser wegtransportiert worden und würde derzeit analog zu Chlorid nur noch im unmittelbaren Anstrom der WW-Brunnen in erhöhter Konzentration auftreten.

Die autotrophe Denitrifikation beruht auf der Oxidation von Sulfid. Dieses Sulfid stammt einerseits primär gelöst aus dem verrieselten Abwasser (max. 0,1 mg/l nach Henze *et al.* 1995). Andererseits ist vorstellbar, dass es in der Abwasserfahne im Aquifer zu einer Ausfällung von Sulfiden (Fe-/Mn-Sulfid) kam. Dazu müssen sulfatreduzierende Bedingungen geherrscht haben (Gl. 5.1), was aufgrund der stark reduzierenden Verhältnisse in der Ammoniumkontamination zusammen mit der großen Menge an gelöstem organischem Material im Abwasser vorstellbar ist, analog den Prozessen in deponiebürtigen Schadstoff-fahnen (Christensen *et al.*, 2000). Weiterhin ist anzunehmen, dass unter den gegebenen Redoxverhältnissen Mn(II) und Fe(II) durch reduktive Mangan- und Eisenlösung (Gl. 5.2, 5.3) verfügbar war, so dass letztendlich Mangan- und Eisensulfide ausfallen konnten.

Entsprechend der thermodynamischen Zwänge sollten diese Prozesse aber erst in Sauerstoff- und Nitrat-freien Bereichen stattgefunden haben. In Sedimentproben aus anaeroben Bereichen

unterhalb der Rieselfeldfläche wurde sulfidisches Eisen bis zu 30 mg/kgTS und sulfidisches Mangan bis zu 9 mg/kgTS gemessen (*FUGRO, 2000*). Wie diese im Aquifer verteilt waren bzw. sind, ist nicht bekannt.



Das Potenzial der autotrophen Denitrifikation beim Abbau von Nitrat war in den 1980er und 1990er relativ hoch. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie ergibt sich, aus einem Sulfatgehalt im GW von 500 mg/l nach Abzug einer Hintergrundkonzentration von ca. 100 mg/l und einem Verlust von 17 mg/l durch die Reaktion von Sulfid mit gelöstem Sauerstoff<sup>10</sup>, ein Nitratsatz von 75 mg/l.

Die autotrophe Denitrifikation spielte bis Ende der 1990er Jahre eine vergleichsweise große Rolle. Die Abnahme dieses Prozesses zeigt sich in der kontinuierlichen Abnahme der Sulfatkonzentration. Die maximalen Sulfatkonzentrationen unterhalb des Rieselfeldes lagen im Jahr 2006 bei maximal 250 mg/l, größtenteils aber im Bereich der Hintergrundkonzentration. Das in den 1990er Jahren gebildete Sulfat befindet sich heute im Abstrombereich des Rieselfeldes (Anhang A. 17).

**zu 3. - Denitrifikation mit zweiwertigem Eisen)** Ein weiterer potenzieller Elektronendonator zur Nitratreduktion ist Fe(II) (Gl. 2.12). Direkt unterhalb der aeroben Zone sind bis zu 50 mg/l Eisen in Lösung, das aus dem Abbau von DOC durch reduktive Eisenlösung (Gl. 5.3) stammen muss. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis Fe(II):Nitrat = 5:1 könnten bis zu 2,5 mg/l Nitrat abgebaut werden. Das nötige DOC könnte aus der oben beschriebenen OM-Lösung stammen. Da keine erhöhten Konzentrationen von DOC in dieser Tiefe gemessen werden, wäre die OM-Lösung der limitierende Prozess bei der reduktiven Eisenlösung. Eine Fe(II)-Nachlieferung durch reduktive Eisenlösung ist hinsichtlich der Verfügbarkeit von Eisen(hydr)oxid im Sediment auch zukünftig möglich, da der Gehalt von leicht bis mäßig reduzierbarem Eisen in der anaeroben Zone bei 500 mg/kgTS liegt (*FUGRO, 2000*).

**zu 4. - DNRA)** Aufgrund des steilen Redoxgradienten und der resultierenden scharfen Grenze zwischen der anaeroben, Ammonium-dominierten und der subaeroben/aeroben, Nitrat-dominierten Bereiche unterhalb des Rieselfeldes kann DNRA a priori nicht ausgeschlossen werden. Es ist vorstellbar, dass dieser Prozess durch eine Verlagerung von Nitrat in stark anaerobe Bereiche thermodynamisch gegenüber der heterotrophen Denitrifikation dominiert. Es gibt aber keine Möglichkeiten, diesen Prozess anhand der vorliegenden hydro- und isotonenchemischen Daten zu identifizieren. Im Gegensatz zur heterotrophen Denitrifikation ist das Reaktionsprodukt nicht Stickstoff sondern Ammonium. Eine Unterscheidungsmöglichkeit wäre deshalb, das bei der Reaktion entstehende Ammonium zu identifizieren. Tatsächlich ist die Ammoniumkonzentration direkt unterhalb der Nitratkontamination hoch. Es kann dort aber nicht zwischen den potentiellen Ammoniumquellen, d.h. Desorption von den Kationenaustauschern, OM-Mineralisation oder DNRA, unterschieden werden.

---

<sup>10</sup> Berechnungsgrundlage sind 10 mg/l im GW gelöster Sauerstoff (entspricht der Sättigungskonzentration bei 10°C). Dabei nicht berücksichtigt ist die aerobe Respiration als thermodynamisch bevorzugter Konkurrenzprozess. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff ist also ein Maximalwert.

**zu 5. - Anammox)** Anammox kann, wie auch DNRA, aufgrund des steilen Redoxgradienten und der resultierenden scharfen Grenze zwischen der anaeroben, Ammonium-dominierten und der subaeroben/aeroben, nitratdominierten Bereiche unterhalb des Rieselfeldes nicht a priori ausgeschlossen werden. Auf der Grundlage der vorhandenen hydrochemischen Daten im Untersuchungsgebiet ist Anammox nicht nachzuweisen. Die erhöhte Isotopensignatur von Ammonium im oberflächennahen Bereich des Rieselfeldes sowie an Messstelle B25/75OP lässt zwar die Vermutung zu, dass Anammox stattgefunden haben könnte (siehe Kap. 4.2.1), doch ist auch Nitrifikation als Ursache für die Isotopenfraktionierung möglich.

Auf der Grundlage der hydrochemischen Daten lässt sich also bezüglich des Nitrat-Abbaus vermuten, dass heterotrophe Denitrifikation rezent der dominierende Nitrat-Abbauprozess ist. Autotrophe Denitrifikation spielte bis in die 1990er Jahre hinein eine wichtige Rolle, vor allem als Sulfatquelle, ist seitdem aber nicht mehr von Bedeutung. Die Nitrat-Isotopendaten zeigen bei einer Probe Hinweise für Denitrifikation (B17/80OP). Ob auch DNRA und Anammox eine Rolle spielen, bleibt ungeklärt.

Die zukünftige Entwicklung der Nitratkontamination hängt einerseits von der verfügbaren Menge an Ammonium im oberflächennahen Bereich unterhalb des Rieselfeldes ab, welche aber mit den verfügbaren Daten nicht quantifizierbar ist. Andererseits ist bezüglich der Stickstoffbilanzierung entscheidend, welche Prozesse zum Abbau von Nitrat führen. Denitrifikation und Anammox erzeugen elementaren Stickstoff, wodurch der Stickstoff dem GW als Schadstoff entzogen wird. Durch DNRA allerdings wird wiederum Ammonium erzeugt, Stickstoff bleibt also als Schadstoff erhalten.

Eine entscheidende Rolle bezüglich der Art und Weise des Nitratabbaus spielt die Verfügbarkeit von organischem Material als potentiellen Elektronendonator. Deshalb wird im nächsten Kapitel genauer darauf eingegangen.

## **5.3 Redoxzonierung - Die Rolle des organischen Materials**

### **5.3.1 Rezente Verhältnisse**

Während im vorigen Kapitel vorrangig der Stickstoffumsatz und im Fall von Interaktionen auch der Umsatz organischer Substanz diskutiert wurden, geht es in diesem Kapitel um die integrale Betrachtung der Redoxverhältnisse, die am Standort sowohl durch die Stickstoff- als auch durch die DOC-Umsatzprozesse gesteuert werden.

Obwohl mit der Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung Anfang der 1990er Jahre kein organisches Material mehr von außen eingetragen wurde, treten im Untersuchungsgebiet direkt unterhalb der Rieselfeldfläche die höchsten DOC-Konzentrationen auf (max. 38 mg/l). Primär abwasserbürtiges DOC sollte nahe dem Rieselfeld fast vollständig durch die natürliche GWN und nachfließendes anstromiges GW ausgewaschen sein und nur noch am südlichen Rand des Rieselfeldes und im Abstrombereich auftreten, analog dem primär abwasserbürtigen Ammonium (siehe Kap. 5.2.1). Dass die DOC-Konzentrationen trotzdem so hoch sind, kann nur auf eine Einlösung des geogenen, vor allem aber des während der Abwasserverrieselung im Aquifer akkumulierten OM zurückgeführt werden (siehe Kap. 5.2.1).

Neben der DOC-Quelle existiert unter dem Rieselfeld die schon beschriebene Ammoniumquelle mit Anteilen aus der Desorption von den Ionenaustauschern durch konkurrierende Kationen im nachfließenden unbelasteten Wasser im Anstrom und im GWN-Wasser sowie aus der Freisetzung durch eben beschriebene OM-Lösung (sorbierter und chemisch gebundener Anteil).

Wie die Isotopensignaturen von Nitrat zeigen, wird dieses Ammonium unter aeroben Verhältnissen im ungesättigten Bereich unterhalb des Rieselfeldes vollständig, im gesättigten Bereich unvollständig nitrifiziert (siehe Kap. 4.2.2). Der dafür benötigte Sauerstoff wird einerseits über die ungesättigte Zone eingetragen, andererseits muss Sauerstoff aus dem oberflächennahen Anstrom stammen, anders ist die hohe Sauerstoff-Konzentration in der gesättigten Zone nicht zu erklären. Aerobe Respiration (Gl. 5.4) scheint nur lokal vorzukommen, wie die nur lokal erhöhte Alkalinität im gesättigten aeroben Bereich zeigt (siehe Anhang A. 18).

$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (aerobe Respiration)	5.4
--	-----

Dass nicht überall aerobe Respiration stattfindet und entsprechend der thermodynamischen Zwänge gegenüber der Nitrifikation dominiert (*Stumm & Morgan, 1996*), ist vermutlich auf eine eingeschränkte Reaktivität des verfügbaren DOC zurückzuführen. Das erklärt auch das gleichzeitige Auftreten von Sauerstoff und DOC. Dennoch findet aerobe Respiration statt, so dass sich abstromig des Rieselfeldes die DOC-Konzentration rasch verringert und gelöster Sauerstoff aufgebraucht wird. Der Sauerstoff in der gesättigten Zone im Anstrom und unter dem Rieselfeld bildet dadurch einen Neubildungs-induzierten "Keil", dessen südliche Grenze durch den Verbrauch durch aerobe Respiration und Nitrifikation gesteuert wird. Diese Grenze verläuft maximal 1000 m abstromig des Rieselfeldes, da die in dieser Entfernung gelegene Messstelle B30/75 keinen Sauerstoff mehr aufweist. Von dieser Grenze aus kann sich ein neuer Sauerstoffkeil bilden, der aber so schmal ist, dass die vorhandenen Messstellen ihn entweder nicht erfassen, oder der Sauerstoff am oberen Rand der Ammoniumkontamination durch Nitrifikation aufgebraucht wird.

Gelöstes Mangan und gelöstes Eisen treten hier mit den im Untersuchungsgebiet gemessenen geringsten Konzentrationen auf. Es dominieren, entsprechend ihrer Stabilität unter oxischen Verhältnissen, jeweils die oxidierten Spezies Mn(IV) und Fe(III).

Durch advective Verlagerung wird das Nitrat zusammen mit dem DOC in anoxische Bereiche transportiert (vertikal und abstromig), wo dann unter Sauerstoffabschluss Denitrifikation stattfindet. Dabei dominiert rezent die heterotrophe Denitrifikation, erkennbar am DOC-Abbau, autotrophe Denitrifikation spielt nach den 1990er Jahren keine Rolle mehr. Ob auch DNRA und Anammox eine Rolle spielen, kann nicht bewiesen werden. Die Isotopendaten von Ammonium zeigen aber Hinweise, dass zumindest untergeordnet Anammox stattfinden könnte (siehe Kap.4.2.1).

Nachdem das Nitrat aufgebraucht wurde, erfolgt der Übergang zu anaeroben Verhältnissen, gekennzeichnet durch einen steilen vertikalen Redoxgradienten. Der rapide Anstieg der Konzentration an gelöstem Mangan und Eisen mit der Tiefe ist auf den Abbau von DOC durch Mangan- und Eisenreduktion zurückzuführen. Dabei kommt es zu einer reduktiven Lösung der Mangan- und Eisen(hydr)oxide. Da die DOC-Konzentration in dieser Tiefe vergleichsweise gering gegenüber den flacheren Bereichen ist, kann angenommen werden, dass die DOC-Nachlieferung durch die Verlagerung von DOC aus flacheren Bereichen und/oder die DOC-Einlösung aus OM die limitierenden Parameter sind.

In noch größerer Tiefe nimmt die Konzentration an gelöstem Mangan und Eisen wieder ab, da kein DOC in diesem Bereich nachgeliefert wird.

Die bis hierhin dargestellten Redoxverhältnisse beschränken sich auf den Bereich direkt unterhalb bis einige hundert Meter abstromig des Rieselfeldes. Die Redoxverhältnisse im Abstrom bis zu den WW-Brunnen sind wesentlich ausgeglichener, was auf fehlendes, weil verbrauchtes, reaktives DOC zurückzuführen ist. Oberflächennah existieren hier lokal aerobe



Verhältnisse, indiziert durch die Dominanz von Nitrat gegenüber Ammonium. Daran schließt die anaerobe Zone mit Ammonium als der dominierenden Stickstoffspezies an, die bis zur Basis des GWL reicht.

### **5.3.2 Historische Verhältnisse**

Die historischen Redoxverhältnisse lassen sich nur beschränkt rekonstruieren. Mit der Abwasserverrieselung wurde massiv partikuläres und gelöstes organisches Material, Elektronenakzeptoren (vor allem Nitrat) und Ammonium in den Aquifer eingetragen. Der Abbau von Ammonium erfolgte, wenn überhaupt, nur geringfügig, wie die heutigen hohen Konzentrationen im Aquifer zeigen. Es ist anzunehmen, dass das eingetragene reaktive DOC sowie das DOC aus der Lösung von eingetragenen organischem Material bis zum Verbrauch des Nitrats als Elektronenakzeptor oxidiert wurde. Da es, wie beschrieben, in den ersten 20 Jahren nach Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung zu einer Phase massiver Sulfidoxidation kam, ist zu vermuten, dass sich während der Rieselfeldbewirtschaftung Sulfid im Aquifer anreichern konnte. Entweder war das Sulfid primär abwasserbürtig, oder es entstand durch Sulfatreduktion im Zusammenhang mit dem Abbau des eingetragenen organischen Materials.

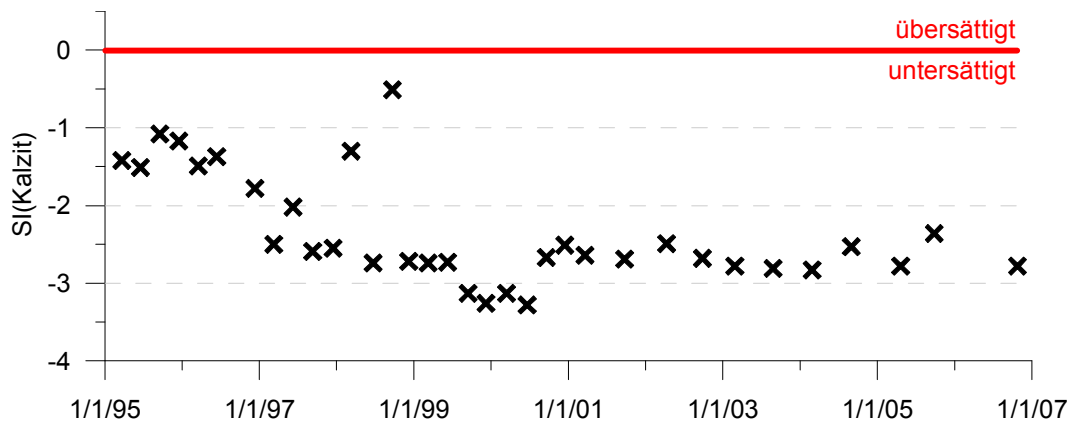
### **5.3.3 Zukunftsszenario – DOC wird verbraucht**

Im Hinblick auf die zukünftigen Verhältnisse in der Kontamination spielt die verfügbare Menge an DOC eine Schlüsselrolle. Zurzeit wird die Ausbreitung von Nitrat durch zwei Prozesse gesteuert, die beide von der Verfügbarkeit von reaktivem DOC abhängen. Erstens limitiert das DOC die Nitrifikation als Konkurrent um den Elektronenakzeptor Sauerstoff. Zweitens wird Nitrat zu einem großen Teil durch heterotrophe Denitrifikation abgebaut. Mit dem Verbrauch von reaktivem DOC ist zu erwarten, dass sich die Nitrifikation in tiefere Bereiche, beziehungsweise weiter abstromig des Rieselfeldes, verlagert. Limitierender Faktor ist dann nur noch die Nachlieferung von Sauerstoff, die vor allem durch die GWN gesteuert wird. Der Abbau des entstehenden Nitrats kann dann, wenn kein DOC mehr verfügbar ist, nur durch autotrophe Denitrifikation und Anammox stattfinden. Hinsichtlich der autotrophen Denitrifikation besteht dann wieder die Gefahr erhöhter Sulfatfrachten, wie schon in den 1980/90er Jahren (siehe Kap. 3.5.8). Zwar nahm der Einfluss dieses Prozesses in den letzten Jahren ab (siehe Kap. 5.2), doch war das auf die Dominanz der heterotrophen Denitrifikation bzw. auf den Verbrauch von Eisen- und Mangansulfid in den Nitrat-führenden, oberflächennahen Aquiferbereichen zurückzuführen. Da aber nicht bekannt ist, inwiefern in anderen Bereichen der Ammoniumkontamination durch abwasserinduzierte Redoxprozesse Eisen- und Mangansulfide ausgefällt wurden, besteht diese Gefahr zukünftig, wenn sich Nitrat und Sauerstoff weiter ausbreiten können. Mit der Ausbreitung von Nitrat in anaerobe Bereiche könnte es aber zur Anammox kommen. Hinsichtlich der Bewirtschaftung der kontaminierten Trinkwasserbrunnen des WW wäre das das bestmögliche Szenario, da das eine natürliche Selbstreinigung des Aquifers und eine Verkürzung der Kontaminationsdauer bedeutet.

Es ist jedoch fraglich, ob und wann das reaktive DOC verbraucht ist. In erster Linie hängt das davon ab, wie viel abwasserbürtiges DOC an das Sediment sorbiert werden konnte.

## 5.4 pH-Pufferkapazität

Fast im gesamten Untersuchungsgebiet liegen die pH-Werte in einem neutralen Bereich zwischen 6,5-7,5 pH-Einheiten. Selbst im Bereich des Rieselfeldes, wo bedeutende Redoxprozesse postuliert werden, die immer mit einem Verbrauch oder der Produktion von Protonen verbunden sind, treten fast keine signifikanten Abweichungen im GW auf. Der Grund für die ausgeglichenen Werte ist die Pufferung durch Kalzit, das im Sediment mit bis zu 4,5% enthalten ist (*FUGRO, 2000*). Die einzige Ausnahme bildet der südliche Bereich des Rieselfeldes mit einer leichten Versauerung bis pH 5,5. Exemplarisch für diesen Bereich sind die Kalzit-Sättigungsverhältnisse an der Messstelle B5/80OP in Abb. 27 dargestellt. Erkennbar ist, dass die Proben im Messzeitraum permanent an Kalzit untersättigt sind. Diese Untersättigung nimmt innerhalb der 1990er Jahre noch ab, bleibt dann aber auf einem konstant niedrigen Niveau. Die Bilanzierung der Kalzit-Untersättigung der Proben der Jahre 2004-2006 mit PHREEQC (siehe Anhang A. 21, A. 22) zeigt, dass zur Aufsättigung der Wasserproben ca. 1,1 mmol/l Kalzit notwendig wären. Der resultierende pH läge dann mit Werten um 7,4-7,5 im Bereich der Kalzit-haltigen gepufferten Zonen. Die Kalzit-Untersättigung ist wahrscheinlich auf den Verbrauch des Kalzits im Sediment zurückzuführen. Gerade oberflächennah im Abstrom wurde seit Beendigung der Berieselung besonders viel DOC und Nitrat abgebaut, wodurch viele Protonen produziert wurden, die wiederum durch Kalzitlösung abgepuffert wurden.



**Abb. 27: Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Sättigungsindex (SI) von Kalzit in Messstelle B5/80OP. Die Berechnung erfolgte mit PHREEQC.**

Die Verringerung des pH im GW wirkt sich auf die effektive KAK aus. Mit sinkendem pH-Wert sinkt vor allem der durch OM induzierte Anteil der effektiven KAK (*Scheffer & Schachtschabel, 2002*). Somit findet in kontaminierten Bereichen, die nicht mehr pH-gepuffert sind, weil Kalzit verbraucht wurde, eine zusätzliche Ammoniumfreisetzung statt.

## 6 Numerische Modellierung

Basierend auf den Ergebnissen der konzeptionellen Betrachtung des Untersuchungsgebietes soll ein wichtiger Teilaspekt modellhaft genauer untersucht werden, die Ausbreitung der Ammoniumkontamination vom Beginn der Rieselfeldbewirtschaftung bis heute, sowie darüber hinaus zur Prognose der zukünftigen Entwicklung der Ammoniumkonzentration an den WW-Brunnen (Zeitraum 1906-2205). Es werden verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Sorption von Ammonium verglichen. Durch Integration der stabilen Isotope des gelösten und des sorbierten Ammoniums in das Modell soll geprüft werden, welchen Einfluss die Sorption von Ammonium auf die Isotopenfraktionierung hat.

### 6.1 Material und Methoden

#### 6.1.1 Modellsoftware

Die Realisierung der in dieser Arbeit vorliegenden Modellierung erfolgte unter Verwendung von Processing Modflow (PMWIN), einer graphischen Benutzeroberfläche zur GW-Simulation (*Chiang & Kinzelbach, 2001*). PMWIN ermöglicht die Kopplung des auf dem Finite-Differenzen-Verfahren beruhenden USGS-Strömungsmodells MODFLOW (*McDonald & Harbaugh, 1988*) mit dem Multispezies-Transportmodell MT3DMS (*Zheng & Wang, 1999*) und dem Multikomponenten-Transportmodell PHT3D (*Prommer et al., 2003*). Letzteres wiederum koppelt MT3DMS mit dem geochemischen Modell PHREEQC Version 2 (*Parkhurst & Appelo, 1999*) und ermöglicht somit die Modellierung des reaktiven Transports. Die verwendete reaktive Transportgleichung für die i-te gelöste Komponente lautet:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( D_{\alpha\beta} \frac{\partial C_i}{\partial x_\beta} \right) - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (v_\alpha C_i) + \frac{q_s C_s^i}{\theta} + r_{\text{reac};i} \quad 6.1$$

und für immobile Komponenten:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = r_{\text{reac};i} \quad 6.2$$

mit	$v_\alpha$	-	Abstandsgeschwindigkeit in Richtung $x_\alpha$
	$D_{\alpha\beta}$	-	Tensor des hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten
	$q_s$	-	volumetrische Fließrate pro Aquifer-Einheitsvolumen
	$\theta$	-	Porosität
	$C_i^s$	-	Konzentration des Zu- bzw. Abstroms
	$r_{\text{reac};i}$		durch chemische Reaktionen erzeugte Quelle/Senke
	$C_i$	-	Konzentration der gelösten Komponente i

Der Term  $r_{\text{reac};i}$  repräsentiert die Konzentrationsänderung, die durch Gleichgewichtsreaktionen, kinetische Reaktionen oder eine Mischung beider verursacht wird.  $R_{\text{reac};i}$  wird

durch die Kopplung mit PHREEQC realisiert, wodurch alle in PHREEQC implementierten Reaktionen verwendet werden können.

### 6.1.2 Frühere Modellierungen am Standort

Für das Einzugsgebiet der Galerien A, B, C, D des WW Friedrichshagen bis zum südlichen Rand der Barnim-Hochfläche existiert ein stationäres 3D-Strömungs- und Transportmodell (*BWB, 2000*). Dieses Modell wurde Anfang der 1990er Jahre unter Verwendung des Finite-Elemente-Verfahrens mit dem Programmpaket Feflow® (Fa. Wasy) entwickelt (*BWB, 1992*) und permanent optimiert. In der Vergangenheit wurden folgende konkrete wasserwirtschaftliche Fragestellungen mit den Modellrechnungen untersucht:

- Test der Wirkungsweise von Sanierungskonzepten, "Simulation der Ausbreitung von Ammonium im Grundwasser" (*BWB, 1992*)
- "Einfluss der Abwehrgalerie auf die Grundwasserdynamik und die sich daraus ergebenden Anforderungen an das Förderregime der Brunnengalerie A und B" (*BWB, 1995b*)
- Simulationsrechnungen zum historischen, gegenwärtigen und zukünftigen Betriebsregime unter der Prämisse der geplanten Abwehrgalerie (*BWB, 1997*)
- "Erarbeitung eines stabilen hydraulischen Systems für die Brunnenbewirtschaftung und der Verhinderung weiterer Ammoniumanstiege auf der B-Galerie" (*BWB, 2001*)
- "Neuberechnung von verschiedenen Szenarien des Förderregimes" (*BWB, 2006*)

Ein weiteres stationäres 3D-Regionalmodell umfasst den gesamten Südosten Berlins mit seinen sechs Wasserwerken (*Zippel, 2006*). Ziel war es, die "Auswirkungen der Einflussfaktoren wasserwirtschaftliche Nutzung (Entnahmemenge) und klimatische Einflüsse (GWN) getrennt zu bestimmen und die Auswirkungen auf die GW-Dynamik zu bilanzieren und darzustellen".

Des Weiteren sei auf das Wasserhaushaltsmodell von *Ertl (2007)* verwiesen, das das westlich angrenzende Wuhle-Einzugsgebiet umfasst und eine Grundlage zur Bewertung des Einflusses wasserwirtschaftlicher Maßnahmen darstellt.

### 6.1.3 Die neuen Modelle

Die Modellierung reaktiver Transportprozesse ist nach wie vor mit langen Rechenzeiten verbunden, trotz der permanent verbesserten Rechentechnik. Aus diesem Grunde versucht der Modellierer grundsätzlich, die räumliche und zeitliche Ausdehnung und Diskretisierung des Modells zu minimieren, ohne aber bestimmte Kriterien zu missachten, die zu einer Verfälschung der Modellergebnisse führen können (z.B. Peclet- und Courant-Kriterium, siehe *Zheng & Bennett, 2002*). Eine Möglichkeit ist die Minimierung der räumlichen Dimensionalität. Bei der Betrachtung der stationären hydrodynamischen Verhältnisse am Standort zeigt sich eine Hauptströmungsrichtung vom Rieselfeld als Schadstoffquelle zu den WW-Brunnen als Senke, laterale Strömungskomponenten sind gering (siehe Kap. 3.3.2). Trotz der quasi-punktuellen Wasserbeaufschlagung auf dem Rieselfeld stellt die stationäre GW-Strömung also ein vertikal-zweidimensionales Problem dar. Da aber die wasserwirtschaftlichen Faktoren, die die GW-Strömungsverhältnisse im Gebiet steuern, im gesamten Untersuchungszeitraum seit dem Beginn der GW-Kontamination großen Schwankungen unterworfen waren, ist fraglich, ob auch die instationären Strömungsverhältnisse als 2D-Problem betrachtet werden können oder ein 3D-Problem darstellen. Der Haupteinflussfaktor

ist hier vermutlich die variable GW-Entnahme an den WW-Brunnen. Durch die laterale Ausrichtung der Brunnengalerien relativ zur Hauptströmungsrichtung des GW können laterale Strömungskomponenten nicht ausgeschlossen werden.

Als Entscheidungsgrundlage, ob die Modellierung des reaktiven Stofftransports im 2D-Vertikalschnitt realisierbar ist, mussten deshalb im Vorfeld die GW-Strömungsverhältnisse im Untersuchungszeitraum im 3D-Maßstab modelliert werden.

Die zu erwartende laterale GW-Strömungskomponente ist vermutlich auf zwei wasserwirtschaftliche Faktoren zurückzuführen, die sich in ihrem zeitlichen Maßstab unterscheiden. Das sind einerseits kurzzeitliche Effekte durch Schwankungen der Fördermenge an den Einzelbrunnen und andererseits langzeitliche Effekte durch die Drosselung der Fördermenge ganzer Brunnengalerien oder deren zeitweilige Außerbetriebnahme. Wie in Kap. 3.2 dargestellt, ist die Verfügbarkeit von Daten zur Brunnenförderung in der Vergangenheit sehr inkonsistent. Die kurzzeitlichen Effekte lassen sich nur für einen Zeitraum 1998-2005 simulieren, da monatliche Fördermengen der Einzelbrunnen nur in diesen Jahren verfügbar sind. Vor 1998 sind nur monatliche Gesamtfördermengen des WW verfügbar, vor 1959 gibt es nur vereinzelte Zahlen zur jährlichen Gesamtfördermenge des WW. Alternativ stehen aber GW-Stände an 30 GW-Messstellen im Untersuchungsgebiet zur Verfügung. Auf der Grundlage der verfügbaren Daten und zur separaten Erfassung der unterschiedlichen zeitlichen Effekte auf Dynamik der GW-Strömung wurden deshalb zwei 3D-Strömungsmodelle erstellt, eines zur Simulation des Zeitraums 1998-2005 und ein weiteres zur Simulation des Zeitraums seit Beginn der Rieselfeldbewirtschaftung 1906 bis 2005. Durch die Erweiterung des letzteren zum Chlorid-Transportmodell wurde einerseits zusätzlich zur räumlichen, auch die zeitliche Dynamik erfasst, andererseits konnte das Strömungsmodell validiert werden.

Es wurden also insgesamt drei funktional und strukturell verschiedene Modelle erstellt (Tab. 5).

Tab. 5: Übersicht der erstellten Modelle und ihrer Funktionalitäten

Variante	Modellbezeichnung	Dimensionalität (räumlich/ zeitlich)	Modell- zeitraum	Funktion
1	<b>Transfer-Modell (TM)</b> (Kap. 6.2)	3D/instationär	1998-2005	Strömungsmodellierung, Erfassung der kurzzeitlichen Strömungsdynamik
2	<b>Langzeit-Modell (LM)</b> (Kap. 6.3)	3D/instationär	1906-2005	Strömungs- und konservative Transportmodellierung, Erfassung der langzeitlichen Strömungsdynamik, Ableitung von 2D-Vertikal- Stromschnitten
3	<b>Ammonium-Modell (AM Mitte, AM West)</b> (Kap. 6.4)	2D vertikal/instationär	1906-2205	Reaktive Transportmodellierung, Zukunftsprognose der Ammonium- konzentration im GWL und an den WW-Brunnen

## 6.2 Transfer-Modell (TM)

Die Bezeichnung "Transfermodell" drückt aus, dass es auf der Grundlage des bereits vorhandenen Finite-Elemente-Regionalmodells zur Simulation stationärer 3D-Strömungs- und Transportprozesse (BWB, 2000) entwickelt wurde. Dieses wurde nicht weiterverwendet, weil mit dem Programm FEFLOW, in dem es erstellt wurde, keine reaktive Multikomponenten-Modellierung möglich ist. Geländehöhen, Schichtflächengrenzen und hydraulische Durchlässigkeitsbeiwerte ( $k_f$ ) der originalen FEFLOW-Modellknoten wurden schichtweise aus FEFLOW exportiert und mit einem PMWIN-internen Interpolationsprogramm, dem Field Interpolator, unter Verwendung des Kriging-Interpolationsverfahrens auf die neuen Modellknoten in MODFLOW übertragen. Die Modellgrenzen und die Anzahl der Schichten sind mit dem Originalmodell identisch.

Ziel war es einerseits, die hydraulischen Aquiferparameter und die Anbindung der Oberflächengewässer soweit zu kalibrieren, dass auf deren Grundlage und unter Verwendung anderer Randbedingungen auch andere Zeiträume erfolgreich simuliert werden können, ohne weitere Anpassungen der Aquiferparameter durchführen zu müssen. Damit soll es als Grundlage für das "Langzeitmodell" dienen. Andererseits sollte eine Erfassung der kurzzeitlichen Strömungsdynamik möglich sein.

### 6.2.1 Aufbau

#### 6.2.1.1 Lage, Diskretisierung und hydraulische Parameter

Das dreidimensionale Modell hat eine Ausdehnung von 8600 m in Ost-West- und 6700 m in Nord-Süd-Richtung sowie eine Auflösung von 50x50 m im Nahbereich der WW-Brunnen und 100x100 m in größerer Entfernung dazu (Abb. 28). In vertikaler Richtung besteht das Modell aus 10 Schichten. Die Gesamtmächtigkeit beträgt ca. 50 m, variiert aber in Abhängigkeit von der Höhenlage der Basis von GWLK 2. Der GWL ist ungespannt.

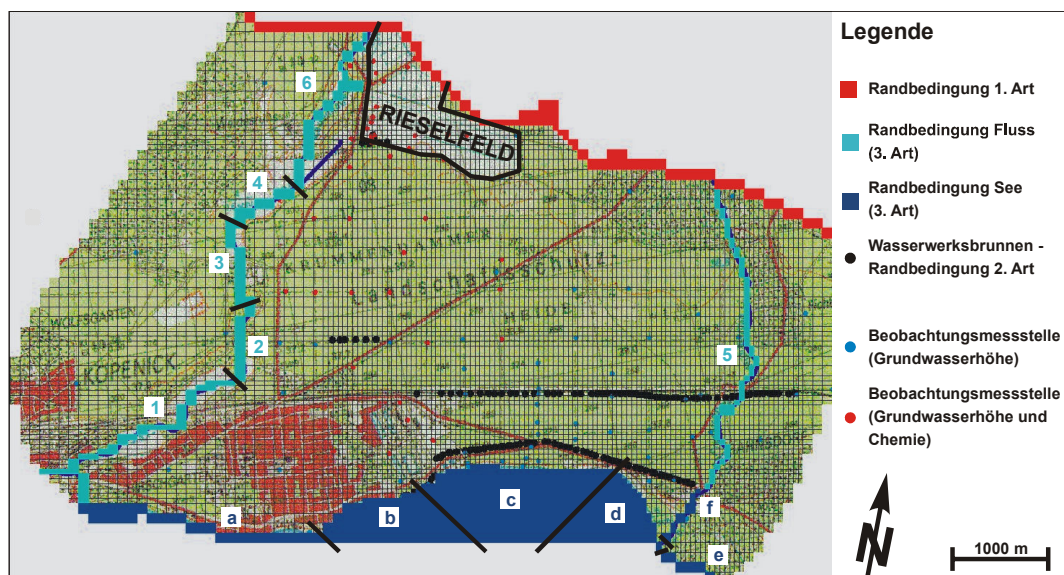
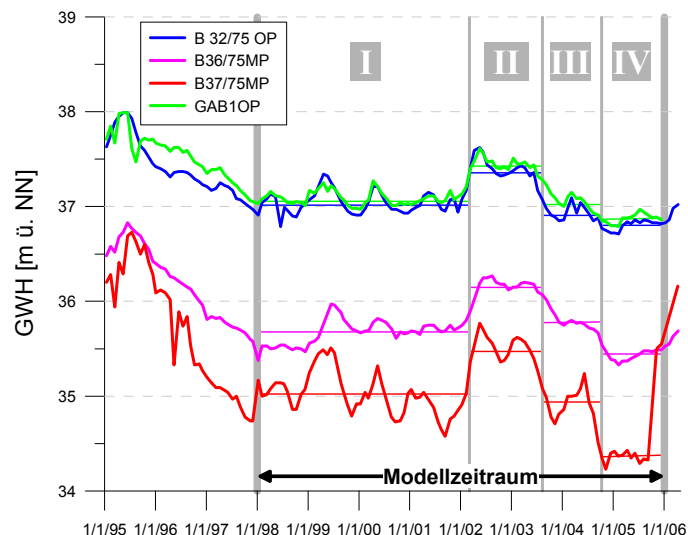


Abb. 28: Modellaufbau des "Transfer-Modell". Dargestellt ist die oberste Schicht 1 mit Gitternetz und Strömungsrandbedingungen. Die schwarzen Balken kennzeichnen die Grenze zwischen Zonen, für die bei der PEST-Kalibrierung separat Leakagefaktoren berechnet wurden, die Ziffern bezeichnen die Kalibrierzonen.

Die zeitliche Diskretisierung erfolgte in monatliche Zeitschritte, den so genannten Stressperioden. Entscheidend bei der Wahl dieser Diskretisierung sind die für jeden einzelnen Brunnen zur Verfügung stehenden Monatswerte der Fördermenge.

### 6.2.1.2 Randbedingungen

Der nördliche Modellrand, der im geologischen Sinne die Grenze zwischen Urstromtal und Barnim-Hochfläche bildet, ist als Dirichlet-Randbedingung (Rb. 1. Art) in allen 10 Modellschichten festgelegt. Die GWH-Belegung des Randes erfolgte durch Interpolation der GWH zwischen den auf dem Rand bzw. nahe des Randes gelegenen Messstellen B32/75, GAB1, B36/75, B33/93 und B37/75. Wie in Abb. 29 dargestellt, wurden die GWH-Verläufe im Modellzeitraum in vier Phasen relativ konstanter GWH unterteilt. Anhand der Mittelwerte der GWH für die einzelnen Phasen wurden dann die GWH auf dem Modellrand zwischen den Messstellen auf die einzelnen Zellen des Modellrandes interpoliert.



**Abb. 29:** Zeitlicher Verlauf der GWH der am nördlichen Modellrand gelegenen Messstellen. Der gesamte Modellzeitraum ist durch graue Linien in Phasen relativ konstanter GWH unterteilt. Die einzelnen Phasen sind mit römischen Ziffern gekennzeichnet. Die fettgedruckten farbigen Linien sind die gemessenen GWH, die dünnen Linien sind die gemittelten GWH für die einzelnen Abschnitte.

Die Oberflächengewässer Müggelspree und der Müggelsee stellen die natürliche Vorflut des Gebietes dar und bilden den südlichen Modellrand. Dieser ist als Cauchy-Randbedingung (Rb. 3. Art) festgelegt. Die Zuordnung zu den Modellschichten erfolgte entsprechend der Höhenlage der Gewässerbasis. Der vorgegebene Wasserstand von 32,4 m ü. NN entspricht dem langjährigen Mittel (siehe Abb. 30).

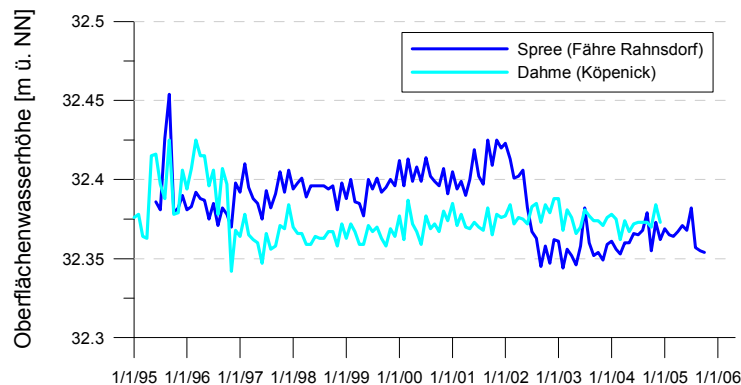
Die Modellränder des übernommenen Modells im Osten und Westen werden als Randstromlinien angenommen, die durch das Förderregime der Galerien A bis D geprägt sind (*BWB*, 1992).

Modellzellen außerhalb des Modellgebietes wurden inaktiv gesetzt.

Die Erpe als innerhalb des Modells gelegenes Oberflächengewässer ist als Cauchy-Randbedingung definiert und der obersten Modellschicht zugeordnet. Die Höhe der Gewässersohle wurde der TK 10 entnommen und durch manuelle Interpolation auf die entsprechenden Modellzellen übertragen. Der Wasserstand wurde analog der TK10 in der Erpe mit 0,5 m

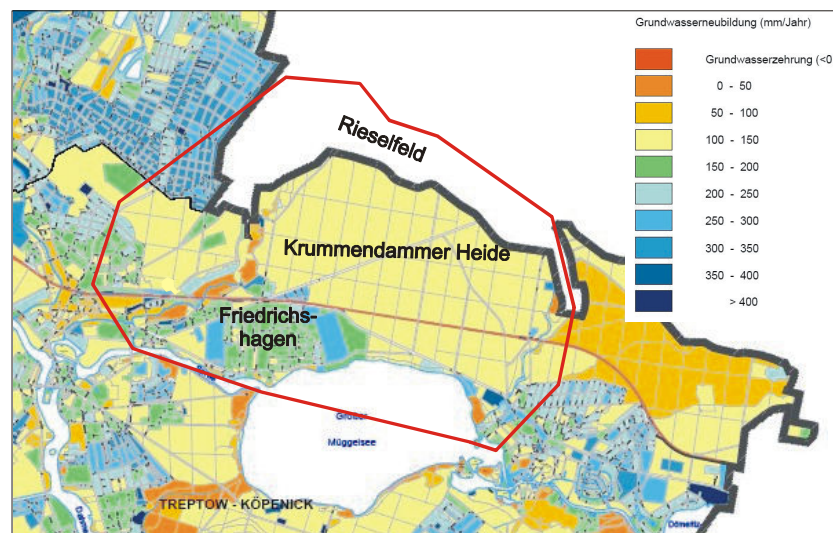


vorgegeben. Das Fredersdorfer Mühlenfließ wurde in der initialen Modellkonfiguration nicht berücksichtigt, da es seit den 1990er Jahren regelmäßig in den Sommermonaten trocken fällt (Nützmann & Mey, 2007).



**Abb. 30: Zeitlicher Verlauf der Wasserstände an den nächstgelegenen Pegeln oberhalb und unterhalb des Modellgebietes**

Die WW-Brunnen als interne Senken sind als Neumann-Randbedingung (Rb. 2. Art) definiert. Die Schichtzuordnung erfolgte entsprechend der Höhenlage der Brunnenfilterstrecke. Die monatlichen Fördermengen wurden für jeden Einzelbrunnen berechnet und vorgegeben (siehe Anhang A. 25). Die Berechnung erfolgte auf der Grundlage von Ergiebigkeitstests, die drei- bis viermal pro Jahr durchgeführt werden, und der Förderdauer pro Monat. Die ermittelten Werte weichen max. +2% von der realen Fördermenge ab (Schmolke, pers.comm. 2005).



**Abb. 31: GWN im Modellgebiet (rot umrandet) im Jahr 2003 (Datengrundlage: Informationssystem Stadt und Umwelt (ISU) der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung)**

Die Festlegung der natürlichen GWN erfolgte einerseits auf der Grundlage der GW-Neubildungskarte im Umweltatlas Berlin (Abb. 31), andererseits argumentativ für Areale außerhalb Berlins, die nicht im Umweltatlas berücksichtigt sind. Die natürliche GWN für den Bereich der Krummendammer Heide, die den größten Teil des Rieselfeldabstroms ausmacht, ist mit 100-150 mm/a angegeben. Das ehemalige Rieselfeldgelände liegt außerhalb Berlins.



Um hierfür die GWN abschätzen zu können, wurden die die GWN beeinflussenden Einflussgrößen auf den benachbarten Flächen verglichen und Unterschiede abgeschätzt. Nach *Mattheß & Ubell (2003)* ist die GWN unter gleichen Boden- und Klimabedingungen unter Grünland, das auf den Rieselfeldflächen dominiert, höher als unter Nadelwald, der den größten Teil des Rieselfeldabstroms einnimmt. Die gleichen Boden- und Klimabedingungen können aufgrund der lokalen Nähe, morphologischer und hydrogeologischer Gemeinsamkeiten (Niederschlagsmenge, Oberflächenabfluss, GW-Flurabstand) angenommen werden. Im Modell ist die natürliche GWN räumlich undifferenziert mit 150 mm/a für das gesamte Untersuchungsgebiet vorgegeben. Damit liegt sie im Rieselfeldbereich am unteren und im Rieselfeldabstrom am oberen Limit. Da die GWN aufgrund der klimatischen Verhältnisse in Mitteleuropa nur im Winterhalbjahr stattfindet (*Mattheß & Ubell, 2003*), wurde die gesamte jährliche Neubildung für die Winterhalbjahre vorgegeben.

## 6.2.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung des  $k_f$ -Wertes erfolgte nach der Methode des systematischen Ausprobierens (trial-and-error). Dazu wurden die ursprünglichen  $k_f$ -Werte der zu modifizierenden Bereiche über die gesamte Modellmächtigkeit mit einem Faktor multipliziert. Nach jeder Modifikation des  $k_f$ -Wertes wurde der Leakagefaktor der Oberflächengewässer mittels inverser Modellierung mit dem in PMWIN integrierten Programm PEST (*Doherty, 2005*), das der automatischen Parameterabschätzung dient, neu angepasst. Diese Anpassung erfolgte für zwölf vorher festgelegte Zonen mit jeweils gleichem Leakagefaktor (siehe Abb. 28). Die ermittelten Leckagen zeigen eine große Spanne von  $1,43 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \text{ m}^2/\text{s}$  (Tab. 6), aber keine räumliche Systematik. Im Verlaufe der Kalibrierung zeigte sich, dass die Leakageparameter relativ insensitive bezüglich der Anpassung der GW-Stände sind.

Tab. 6: Kalibrierte Leckagen der Oberflächengewässer. Die Lage der einzelnen Zonen ist in Abb. 28 dargestellt.

Zone	Leakage $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
1	1.00
2	1.95E-05
3	0.21
4	5.49E-04
5	1.74E-02
6	3.10E-06
a	6.70E-05
b	1.43E-07
c	5.60E-04
d	4.00E-07
e	0.36
f	6.68E-03

In Abb. 32 und Abb. 33 ist der Fortschritt der Kalibrierung von der ursprünglichen Belegung bis zum kalibrierten Strömungsmodell dargestellt. Vor der Kalibrierung traten die größten Abweichungen der GW-Stände in einem Bereich direkt südlich des Rieselfeldes über die gesamte Modellbreite auf (Abb. 32A, Abb. 33A). Die Abweichungen sind in erster Linie

durch zu niedrige GW-Stände geprägt. Im Verlauf der Kalibrierung zeigte sich, dass das Fredersdorfer Mühlenfließ als Randbedingung vorgegeben werden muss, um die GWH überhaupt anpassen zu können. Ohne die Festlegung dieser Randbedingung sind die modellierten GWH im Bereich systematisch zu niedrig. Wahrscheinlich stützt der GW-Zustrom über das Fließ in den Wintermonaten den GW-Stand. Möglicherweise findet auch ein Zustrom von tieferem GW statt. Das Ergebnis dieser Modellanpassung ist in Abb. 32B und Abb. 33B dargestellt. Vor allem im Bereich des Fließes hat sich die Anpassung der modellierten GWH verbessert. Nach mehreren Modifikationen von  $k_f$  und OFW-Leckage wurde die Kalibrierung mit der besten Anpassung in Abb. 32C und Abb. 33C beendet. Die größten Abweichungen finden sich nahe der Erpe mit größtenteils zu hohen modellierten GW-Ständen. Es war nicht möglich, die Anpassung über eine Kalibrierung der Leckage der Erpe-Sohle zu steuern, wie auch die geringen Sensitivitäten in Tab. 6 zeigen. Andererseits ist der Betrag der Abweichungen in der GWH in diesem Bereich mit Werten im Durchschnitt zwischen +0 und +40 cm (zwei Ausnahmen mit Abweichungen bis +60 cm) gering im Vergleich zur Modellausdehnung und dem GW-Gefälle von 4-5 m (2‰) zwischen nördlichem Modellrand (GAB1OP und B36/75MP) und dem Bereich der Brunnenfassungen der WW-Galerien A und B (Fr54, Fr73). Entgegengesetzte Abweichungen finden sich nahe der Brunnenfassungen der A-, B- und C-Galerie mit Abweichung bis -60 cm zum gemessenen Wert.

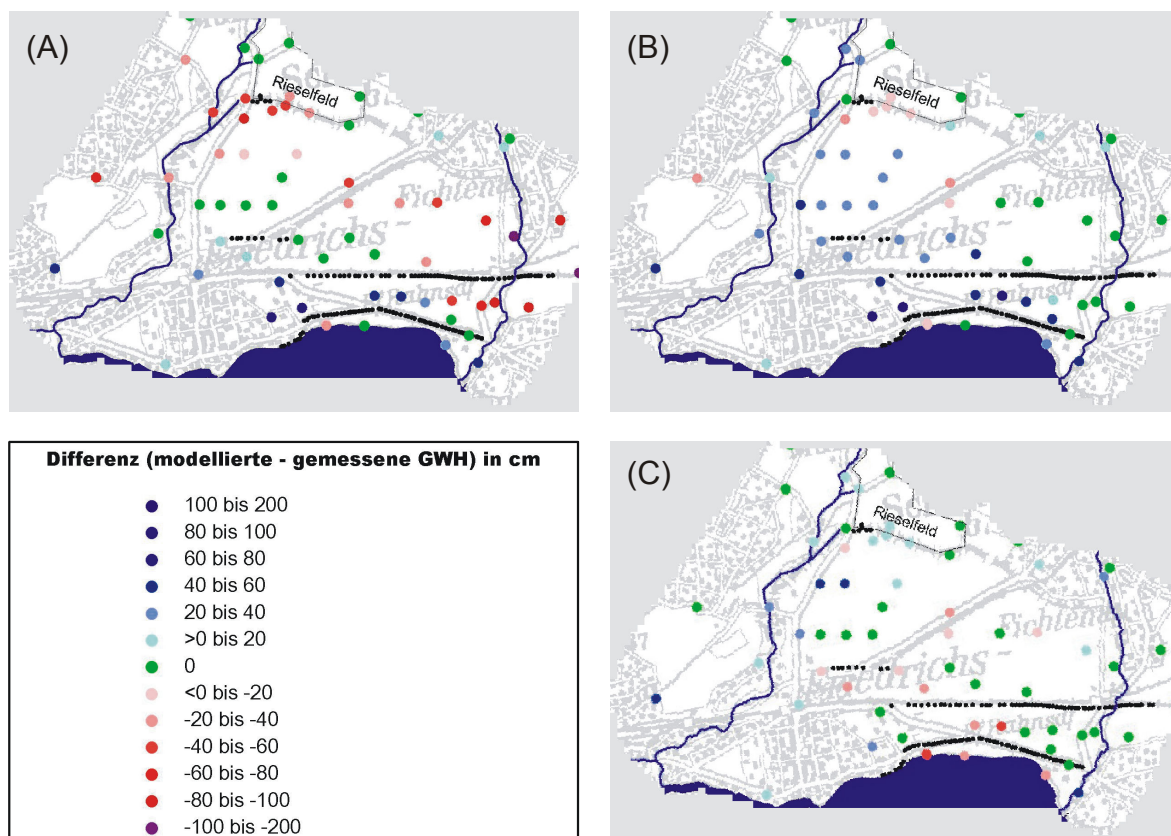


Abb. 32: Mittlere Abweichung der modellierten von der gemessenen GW-Ganglinie der einzelnen Messstellen für den Zeitraum 1998-2005 für (A) den Anfangszustand mit den übernommenen Modellparametern, (B) den Zustand nach Integration des Fredersdorfer Mühlenfließes als Randbedingung und (C) die beste Anpassung mit Modifikation von  $k_f$ -Wert und Fluss- bzw. See-Leckage

Zur Quantifizierung des Kalibrierfehlers wurde der RMS-Fehler (Zheng & Bennett, 2002) angewandt (Gl. 6.3). Wie in Tab. 7 dargestellt, sinkt der mittlere Fehler von bis zu 77 cm im ursprünglichen Modell bis auf ca. 40 cm im kalibrierten Endzustand.

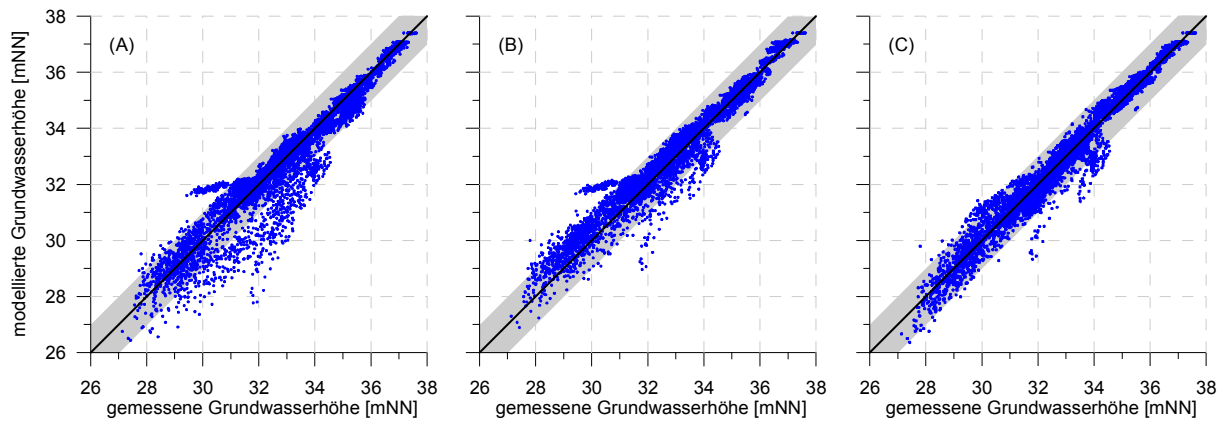


Abb. 33: Modellerte relativ zu den gemessenen GWH für (A) den Anfangszustand mit den übernommenen Modellparametern, (B) den Zustand nach Integration des Fredersdorfer Mühlenfließes als Randbedingung und (C) die beste Anpassung mit Modifikation von  $k_f$ -Wert und Fluss- bzw. See-Leckage. Der graue Balken definiert den Bereich einer Abweichung zwischen modellierter und gemessener GWH  $\leq (\pm 1 \text{ m})$ .

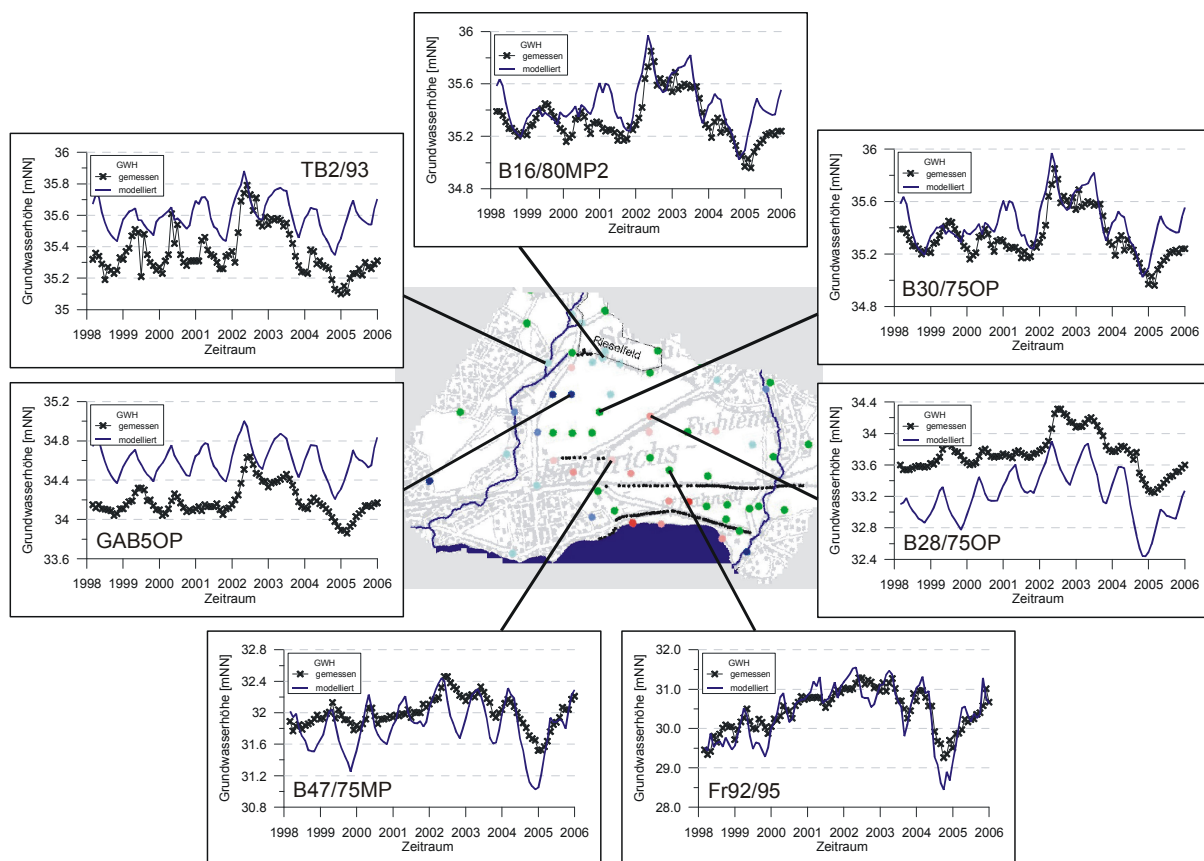
$$RMS = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (cal_i - obs_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 6.3$$

mit            N        -        Anzahl der Messwerte  
                  cal        -        modellierte GWH  
                  obs        -        gemessene GWH

Tab. 7: RMS-Fehler der vier in Abb. 29 beschriebenen Phasen für den Anfangszustand mit den übernommenen Modellparametern (A), den Zustand nach Integration des Fredersdorfer Mühlenfließes als Randbedingung (B) und die beste Anpassung mit Modifikation von  $k_f$ -Wert und Fluss- bzw. See-Leckage (C). Die fettgedruckten Werte markieren die beste Anpassung der jeweiligen Phase.

	RMS		
	(A)	(B)	(C)
Phase1	0.51	0.53	<b>0.40</b>
Phase2	0.77	<b>0.36</b>	0.41
Phase3	0.64	0.44	<b>0.31</b>
Phase4	0.65	0.62	<b>0.39</b>

Zur Beurteilung der Güte der modellierten GW-Dynamik sind in Abb. 34 die GW-Ganglinien von sieben repräsentativen Messstellen dargestellt. Die modellierten Ganglinien zeigen im Vergleich zu den gemessenen Ganglinien meist eine etwas ausgeprägtere saisonale Dynamik. Der Grund dafür ist die im Modell nicht berücksichtigte Glättung der Versickerungsfronten während der Sickerwasserpassage in der ungesättigten Zone. Die Anpassung der mehrjährigen Dynamik gelingt an allen Messstellen hinreichend gut, sowohl bei den durch die Brunnenbewirtschaftung geprägten Messstellen, als auch bei den entfernteren Messstellen. Diskrepanzen gibt es teilweise, wie schon erwähnt, bei der absoluten GWH. Erstaunlich ist aber, wie gut sich die absoluten GWH der brunnennahen Messstellen anpassen lassen.



**Abb. 34: Gemessene und modellierte GW-Ganglinien repräsentativer Messstellen im Nahbereich der GW-Schadstofffahne**

Im Zuge der Kalibrierung erfolgte vor allen im nordöstlichen und im zentralen Bereich des Modells eine  $k_f$ -Erhöhung von Werten um  $10^{-4}$  auf  $10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (siehe Anhang A. 26).

### 6.2.3 Ergebnisse

Die Aufgabe des "Transfer-Modells" war es einerseits, hydraulische Parameter eines Modells, das unter stationären Bedingungen kalibriert und validiert wurde, auch für die Verwendung in einem instationären Modell anzupassen. Andererseits sollte es die Beurteilung der kurzfristigen Dynamik durch die variablen Fördermengen der Einzelbrunnen ermöglichen.

Die Randbedingungen selbst mussten nicht kalibriert werden, sondern ausschließlich der  $k_f$ -Wert und die Leckage der Oberflächengewässer. Durch die Kalibrierung konnte die simulierte GWH besser an die gemessenen GWH angepasst werden. Es besteht eine relativ geringe mittlere Abweichung der modellierten von den gemessenen GWH von durchschnittlich 40 cm bezogen auf den GW-Höhenunterschied zwischen nördlichem Rieselfeld und WW-Brunnen von 4-5 m. Zwar sind die Differenzen zwischen gemessenen und modellierten GW-Ständen in einigen Bereichen, vor allem nahe der Erpe, konstant hoch, doch lässt sich die zeitliche Dynamik der GW-Stände an den meisten Messstellen für den Modellzeitraum gut abbilden. Das betrifft sowohl die durch die GWN induzierte saisonale Dynamik als auch die GW-Spiegelschwankungen durch die Brunnenförderung. Hinsichtlich der Aufgabestellung ist eine gute Anpassung der zeitlichen Dynamik gegenüber der Anpassung der Absolutwasserstände höher zu bewerten.

Die Wasserbilanz wurde nicht explizit bewertet. Da die Gesamtmodellbilanz ausschließlich durch die Brunnenentnahmen gesteuert wird, welche wiederum Messwerte darstellen, kann bei einer hinreichend guten Anpassung der GWH eine richtige Wasserbilanz für das Gesamtmodell postuliert werden.

Die GW-Fließpfade in Abb. 35 demonstrieren die GW-Dynamik im Modellgebiet während des Modellzeitraums 1998 bis 2005. In den Abbildungen Abb. 35A-E sind stationäre Fließpfade für unterschiedliche Jahre dargestellt. Auffällig ist ein mehr oder weniger nach Südsüdost gerichteter GW-Strom. Damit bestätigt das Modell die beschriebene ostwärtige Abdrift der Schadstofffahne in Richtung östlicher B-Galerie, die durch die vergleichsweise starke Wasserförderung an der östlichen B-Galerie verursacht wird (*BWB, 2006*). Im Modell reichen die Strömungspfade, die vom östlichen Rand des Rieselfeldes ausgehen, an der B-Galerie bis maximal zum Brunnen B14. Da Brunnen B14 der B-Galerie in der Realität den östlichsten Ammonium-kontaminierten Brunnen darstellt, bildet das Modell somit die realen Fließverhältnisse in diesem Bereich gut ab.

In Abb. 35 F/G sind instationäre Fließpfade dargestellt, einmal vom Rieselfeld aus von 1998 an vorwärts bis zum Ende des Modellzeitraums 2005 bzw. von den Brunnen aus von 2005 an rückwärts bis zum Beginn des Modellzeitraums 1998. Im Vergleich zu den stationären Fließschemen, die relativ stetige, ausgeglichene Fließpfade zeigen, verdeutlichen die instationären Fließschemen eine etwas größere Kurzzeit-Dynamik der GW-Strömung, in Abhängigkeit vom Pumpregime an den Brunnen. Allerdings ist dieser Effekt insgesamt gering.

Da das Modell in der Lage ist, den Zeitraum von 8 Jahren zufrieden stellend abzubilden, sollte es auch geeignet sein, längere Zeiträume unter Verwendung zeitlich weniger aufgelöster Randbedingungen zu simulieren.

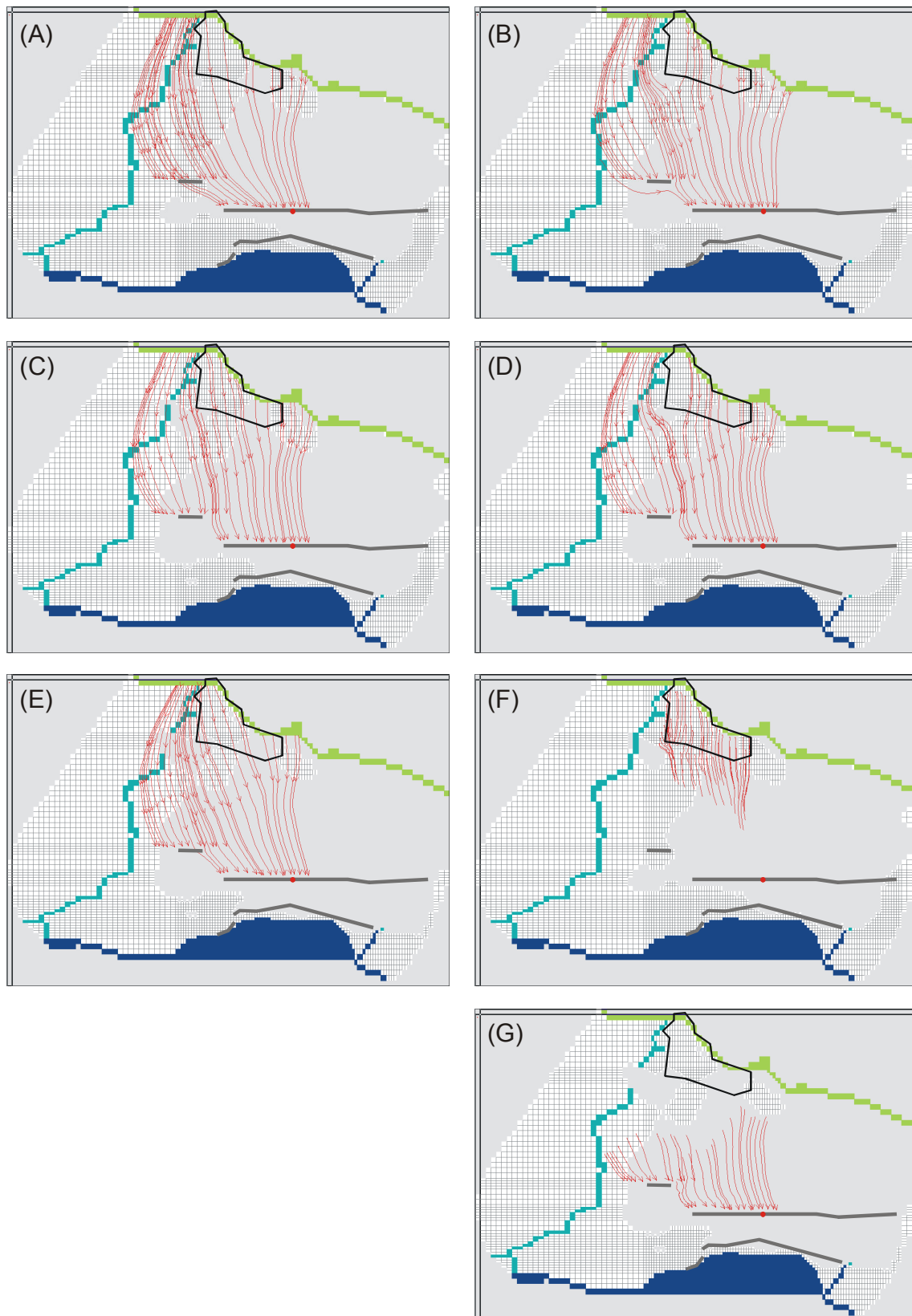


Abb. 35: GW-Fließpfade auf der Grundlage des advektiven Transportmodells PMPATH für die stationären Zustände im Januar 1998 (A), Januar 2000 (B), Januar 2002 (C), Januar 2004 (D) und Dezember 2005 (E) sowie für instationäre Modellläufe 1998-2005 vorwärts vom Rieselfeld aus (F) und rückwärts von den Brunnen aus (G). Der rote Punkt kennzeichnet die Lage von Brunnen B14, dem östlichsten vom rieselfeldbürtigen Ammonium beeinflussten Brunnen.

### **6.3 Langzeit-Modell (LM)**

Mit dem "Langzeit-Modell" wurden einerseits die GW-Strömungsverhältnisse sowie andererseits zu deren Verifizierung die Ausbreitung von Chlorid als konservativen Tracer im Zeitraum 1906–2005 simuliert. Durch die Ermittlung der GW-Fließgeschwindigkeiten wurde die langzeitliche Dynamik sowohl räumlich als auch zeitlich erfasst werden.

Zusammen mit dem "Transfer-Modell" dienen die Ergebnisse als Entscheidungshilfe für die Wahl der räumlichen Dimensionalität des "Ammonium-Modells".

#### **6.3.1 Aufbau des Strömungsmodells**

##### *6.3.1.1 Lage, Diskretisierung und hydraulische Parameter*

Das "Langzeit-Modell" basiert in seiner Ausdehnung, seinem Schichtenaufbau und der hydraulischen Parameterbelegung auf dem "Transfer-Modell". Um eine gegenseitige Beeinflussung des Rieselfeldes als inneren Modellrand und des nördlichen Modellrandes zu verhindern, wurde das Modell nach Norden erweitert, um die Gültigkeit der beiden Randbedingungen zu gewährleisten. Die Zellweite beträgt, konsistent zum Rest des Modells, in Nord-Süd-Richtung 100 m, in Ost-West-Richtung ebenfalls 100 m und im Bereich der Brunnen 50 m. Die Belegung der hydraulischen Durchlässigkeit in den neu hinzugekommenen Zellen erfolgte durch Übernahme der Werte der im "Transfer-Modell" am nördlichen Rand liegenden Zellen. Weil der nördliche Rand im "Transfer-Modell" mit der Grenze zwischen Barnim-Hochfläche und Urstromtal korreliert, widerspricht diese Belegung allerdings den geologischen Gegebenheiten. Diese sind auf der Hochfläche durch einen GW-Geringleiter aus Geschiebemergel/-lehm geprägt, der den Hauptgrundwasserleiter nach oben abdichtet. Dass die beschriebene Belegung der hydraulischen Durchlässigkeit trotzdem möglich ist, lässt sich folgendermaßen begründen. Anhand der GWH lässt sich zwischen den Galerien B und C eine GW-Scheide rekonstruieren. Somit wird die Zustrommenge am nördlichen Modellrand über die Entnahmemenge an der Brunnengalerie B gesteuert. Der Zustrom ist somit unabhängig vom Durchlässigkeitsbeiwert. Über den Durchlässigkeitsbeiwert wird lediglich die GWH gesteuert. Diese wiederum ist im Gebiet nördlich und nordöstlich des Rieselfeldes für die Fragestellung irrelevant, weil resultierende Fließrichtungen irrelevant sind. Erst direkt im Bereich des Rieselfeldes und südlich davon sind die GWH und die resultierenden Fließrichtungen relevant. Für die kleine Teilfläche des Rieselfeldes, die durch die Vergrößerung des Modells hinzugekommen ist (Abb. 36), ist im geologischen Profil ein geologisches Fenster im Geschiebemergel/-lehm angegeben (siehe Anhang A. 7). Die hohen Durchlässigkeiten im Modell korrelieren also in dieser Zone mit den geologischen Gegebenheiten.

##### *6.3.1.2 Randbedingungen*

Die Belegung der Strömungsrandbedingungen, wie in Abb. 36 dargestellt, erfolgte analog dem "Transfer-Modell" (Abb. 28).

Entsprechend sind die Gewässer als Randbedingung 3. Art vorgegeben, mit der Höhe der Gewässersohle, Wasserständen und den kalibrierten Leckagen. Für den gegenüber dem "Transfer-Modell" neu hinzugekommenen nördlichen Teil erfolgte die Belegung der Höhe der Gewässersohle und der Wasserstände von Erpe und Fredersdorfer Mühlenfließ entsprechend den Angaben in der *Topographischen Karte, TK10*. Leckagen wurden von der entsprechend nördlichsten Zelle im "Transfer-Modell" übernommen.



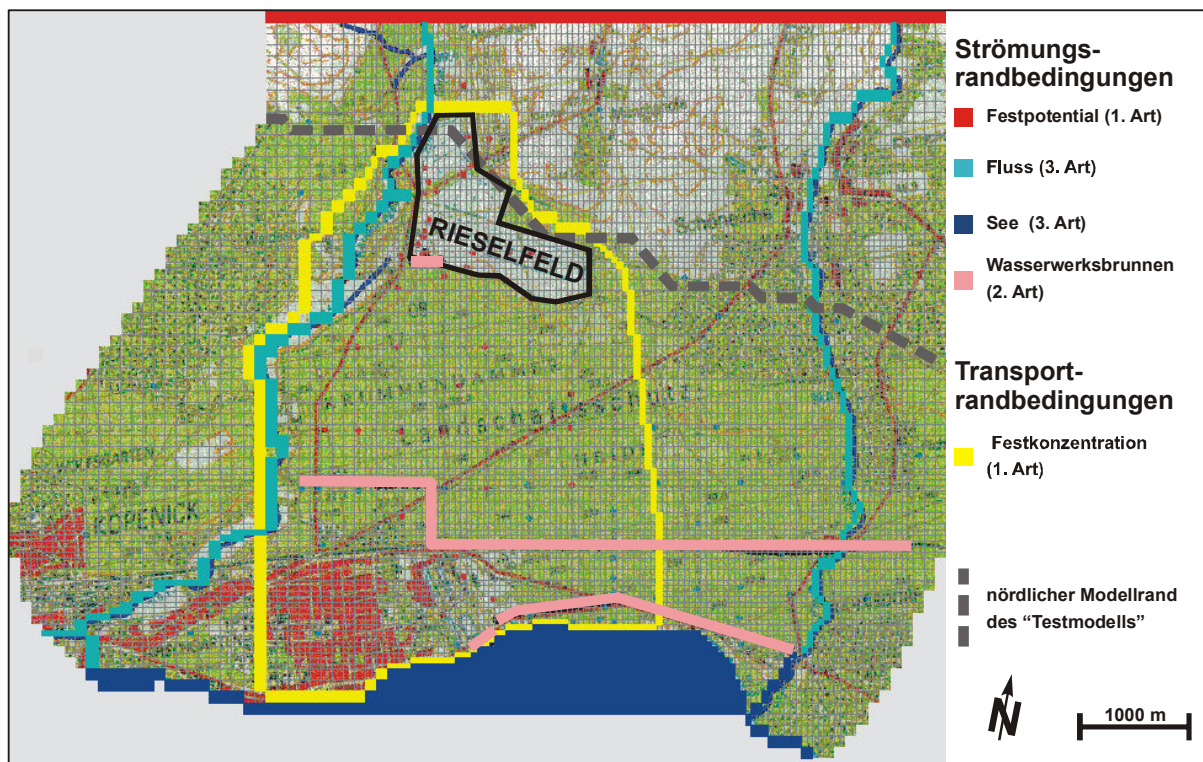


Abb. 36: Modellaufbau des "Langzeit-Modells" mit den Randbedingungen für Strömung und Transport. Die Randbedingungen der Oberflächengewässer sind ihrer Gewässersohle entsprechend der obersten Schicht, die Brunnen der Schicht 7 zugeordnet. Der nördliche Modellrand des Strömungsmodells und der gesamte Modellrand des Transportmodells sind jeweils allen Modellschichten zugeordnet.

Für die GWH am nördlichen Modellrand (Rb. 1. Art) wurde eine über den Modellzeitraum konstante Höhe von 40 mNN festgelegt. Eine genauere zeitliche und räumliche Auflösung der GWH auf dem Rand war aufgrund fehlender Messwerte nicht möglich. Lediglich zwei Zeitpunkte konnten berücksichtigt werden. Erstens liefert der GW-Gleichenplan April 1905 eine GWH von ca. 39 mNN (Abb. 8). Dieser Wert lässt sich anhand einer stationären Modellierung rekonstruieren (siehe Erläuterungen zu den Anfangsbedingungen, Abb. 39). Zweitens lässt sich aus dem *Hydrogeologischen Kartenwerk der DDR, HYKA 50* eine GWH zwischen 39,5 im westlichen und 42,5 mNN im östlichen Bereich des nördlichen Randes ableiten (Abb. 37). Der festgelegte Wert liegt somit innerhalb der GWH zu diesen beiden Zeitpunkten. Die Plausibilität dieser Festlegung zeigt auch die im folgenden Kapitel beschriebene Kalibrierung des Modells, die bei Verwendung dieses Wertes die geringste Abweichung der Kalibrierparameter "Brunnenentnahme" und "Rieselfeldbeaufschlagung" von den Messwerten lieferte.

Die Anbindung an die Oberflächengewässer am südlichen Modellrand wurde analog dem "Transfermodell" mit einer Randbedingung 3. Art realisiert. Der Wasserstand wurde entsprechend des langjährigen Mittels (Abb. 38) konstant mit einem Wert von 32,4 mNN vorgegeben.



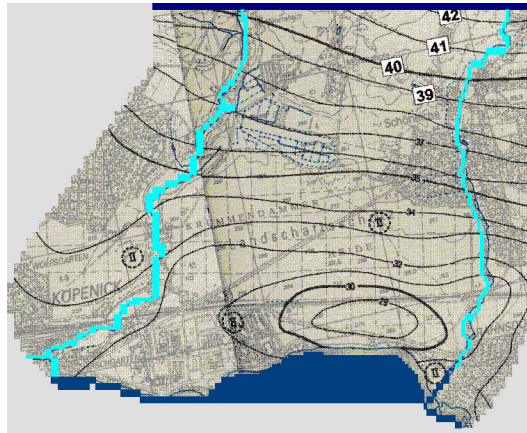


Abb. 37: GWH im Modellgebiet im Jahr 1984. dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem *Hydrogeologischen Kartenwerk der DDR, Hyka 50 (1984)*. Die Zahlen in den weißen Rechtecken stellen die Höhe der GW-Isohypsen dar (in mNN).

Die Belegung der Brunnenzellen im Modell (Abb. 36) erfolgte auf der Grundlage der Situation vor 1990. Nach diesem Zeitpunkt wurden Brunnen außer Betrieb genommen, vor allem an der Galerie A im westlichen Teil sowie der gesamte Nord-Süd verlaufende Teil. Da aber die Brunnen relativ lange in Bezug auf den gesamten Modellzeitraum (1906-2006) in Betrieb waren, erfolgte die Belegung nach 1990 entsprechend der Situation vor 1990. Die verfügbaren Daten der Brunnenfördermengen wurden entsprechend auf die Brunnen verteilt. Seit 1995 sind die Jahressummen der Brunnenfördermengen der einzelnen Galerien bekannt. Diese wurden gleichmäßig auf die Einzelbrunnen verteilt. Für die Jahre 1959-1994 standen nur Jahressummen der Brunnenförderung an allen Galerien (A, B, C, D) zur Verfügung, so dass die Brunnenförderung proportional auf die einzelnen Brunnen verteilt wurde. Die genaue Anpassung der Brunnenförderung erfolgte dann im Verlauf der Modellkalibrierung (siehe nächstes Kapitel).

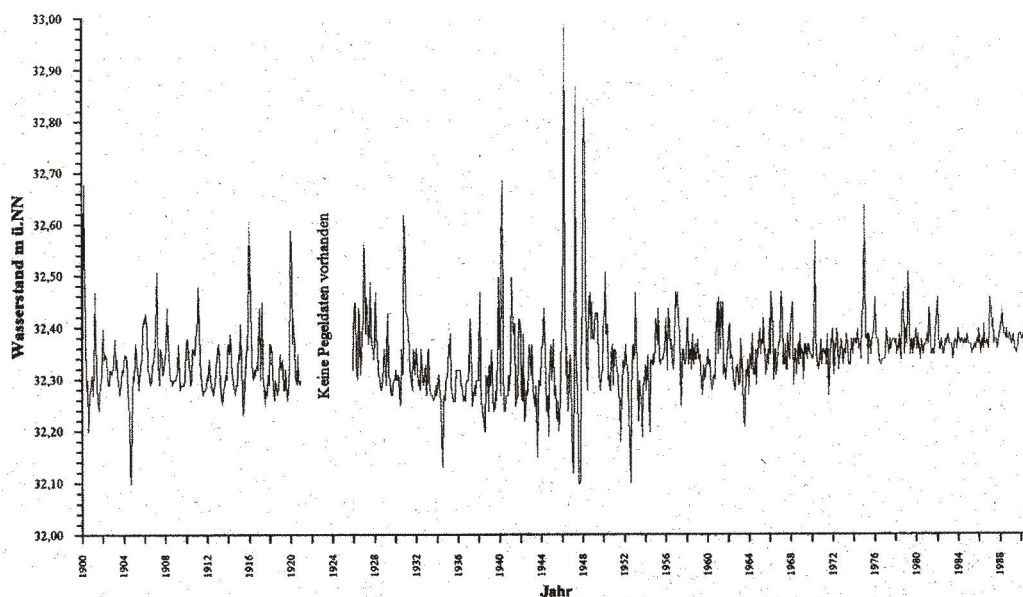


Abb. 38: Mittlerer monatlicher Wasserstand am Pegel Köpenick (Lange Brücke) im Zeitraum 1900-1990 (aus Frey et al., 1992)

Die GWN wurde analog dem "Transfer-Modell" mit einer Rate von 150 mm/a für das gesamte Gebiet vorgegeben, mit Ausnahme des Rieselfeldes, das separat belegt wurde. Im Vergleich zum "Transfer-Modells" wurde die GWN homogen auf das gesamte Jahr verteilt.

Die Belegung der GWN auf dem Rieselfeld erfolgte auf der Grundlage der Annahme von *Bjarsch (1997)*, dass ca. 60% des verrieselten Abwassers in die Vorflut gelangen. Es existieren Jahressummen der Rieselmengen für einzelne Jahre (siehe Anhang A. 20). Die fehlenden Jahresmengen wurden interpoliert und 40% der verrieselten Abwassermenge als GWN vorgegeben (siehe Abb. 43). Die Verteilung der GWN auf die einzelnen Rieselfeldflächen (Plan A, Plan C, Machnow) erfolgte homogen.

#### 6.3.1.3 Zeitliche Diskretisierung

Die zeitliche Auflösung im Modell erfolgte in monatlichen Zeitschritten. Für jeden dieser Zeitschritte werden entsprechend die GWH in den Zellen berechnet. Die Randbedingungen sind allerdings, bedingt durch die zeitliche Auflösung der zur Verfügung stehenden Daten (Jahressummen der Brunnenentnahmen und der Rieselfeldbeaufschlagung), mit einer jährlichen Variabilität vorgegeben.

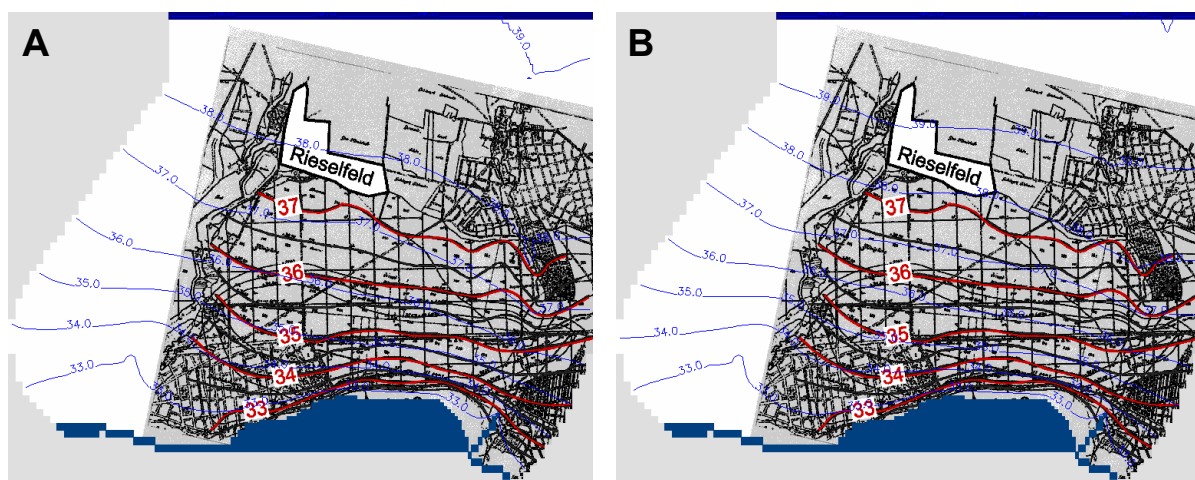


Abb. 39: GW-Gleichenpläne zum Vergleich von modellierten und gemessenen GWH für das Jahr 1905. Die blauen Linien sind die GW-Gleichen der modellierten GWH, die roten Linien die GW-Gleichen der gemessenen GWH. (A) nördlicher Rand (Rb. 1.Art) mit einer GWH von 39 mNN; (B) nördlicher Rand (Rb. 1.Art) mit einer GWH von 40 mNN.

#### 6.3.1.4 Anfangsbedingungen

In einem stationären Modelllauf unter ausschließlicher Einbeziehung natürlicher Randbedingungen (OFW, nördlicher Modellrand, natürliche GWN), d.h. ohne künstliche GW-Entnahmen (Brunnen) bzw. -zugaben (Rieselfeld) wurde der Anfangszustand der GWH im Modellgebiet ermittelt. Die beste Anpassung an die gemessenen GWH liefert die Simulation, bei der für den nördlichen Modellrand (Rb. 1. Art) eine GWH von 39 mNN vorgegeben wird (Abb. 39A). Hier sind die GW-Gleichen, die aus den gemessenen und modellierten GWH abgeleitet wurden, weitgehend deckungsgleich. Nur im Bereich des Fredersdorfer Mühlenfließes treten Abweichungen bis zu 1 m auf. Dieser Bereich liegt aber weit außerhalb der für die Fragestellung relevanten Schadstofffahne im Abstrom des Rieselfeldes. Letztendlich wurde ein stationärer Anfangszustand mit einer GWH von 40 mNN am Nordrand als

Anfangsbedingung gewählt. Das entspricht der Festlegung der Randbedingung am nördlichen Modellrand (siehe oben). Zwar weichen die modellierten und gemessenen GWH zum Zeitpunkt 1905 dann in weiten Bereichen um bis zu 1 m voneinander ab (Abb. 39B), doch hat die Wahl der Anfangsbedingungen keinen Einfluss auf die Modellergebnisse.

### 6.3.2 Kalibrierung des Strömungsmodells

Die Festlegung der hydraulischen Leitfähigkeit des Aquifers und der Leckage der Oberflächengewässer erfolgte bereits im "Transfer-Modell". Kalibrierparameter im "Langzeit-Modell" sind die Brunnenförderraten und die GWN durch die Rieselfeldbeaufschlagung. Beide Parameter sind, wie schon beschrieben, nur unzureichend für den gesamten Modellzeitraum mit Daten belegt. Genauere Aufzeichnungen zur Brunnenförderrate existieren erst seit 1995. Bei der GWN durch die Rieselfeldbeaufschlagung ist eine Abschätzung noch schwieriger. Einerseits ist die Rieselfeldbeaufschlagung nur für einzelne Jahre durch Daten belegt. Andererseits gibt es, wie schon beschrieben, nur Schätzwerte der tatsächlich versickerten und damit dem GW zugeführten Abwassermengen. Die Kalibrierung erfolgte manuell. Dazu wurden die modellierten GWH mit den gemessenen GWH verglichen und die Kalibrierparameter entsprechend justiert.

Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in Abb. 40 für sieben repräsentative Messstellen dargestellt.

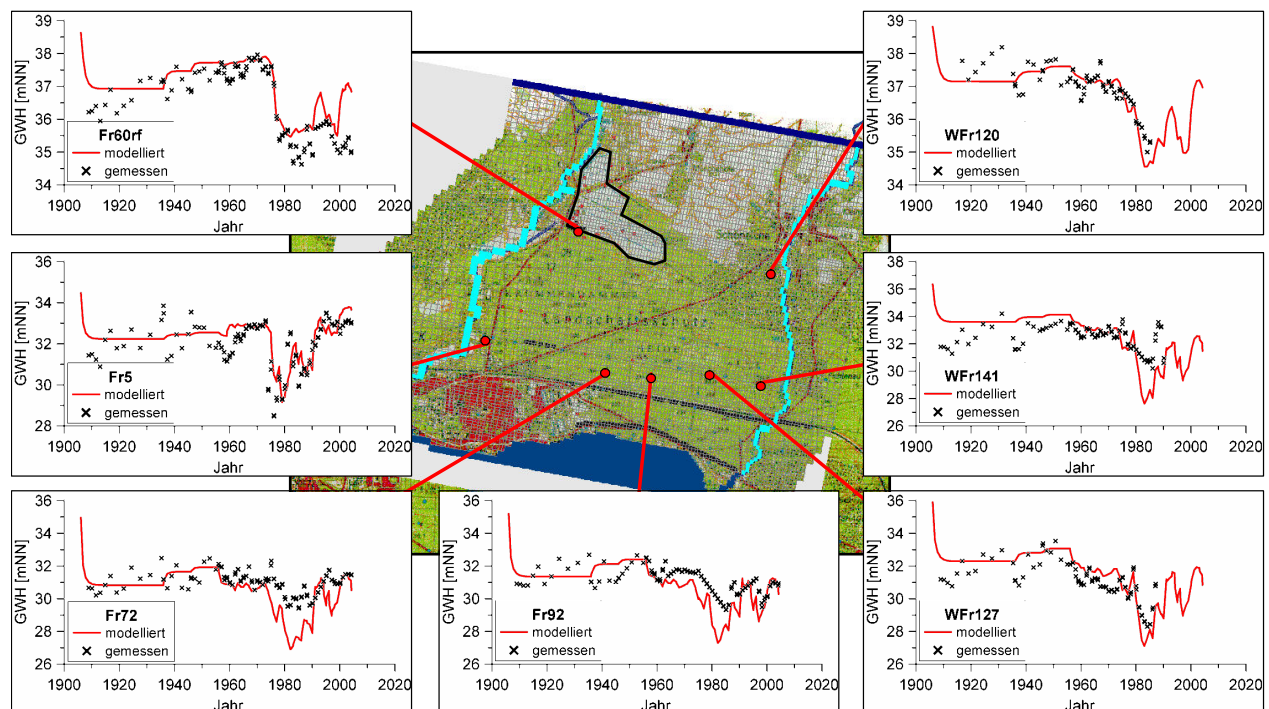
Die modellierten GWH zeigen bei allen Messstellen eine starke Absenkung zum Beginn des Modellzeitraumes (bis 1910). Der Grund dafür ist, dass die gewählten Anfangsbedingungen die Situation vor Inbetriebnahme der WW-Brunnen im Jahr 1906 repräsentieren. Ab diesem Zeitpunkt fand dann eine großflächige Absenkung der GWH im gesamten Gebiet statt.

Im Zeitraum von 1906 bis ca. 1970 liegen die modellierten GWH innerhalb der beobachteten Spannbreiten der GWH an den Messstellen. Der Grund für die ausgeprägtere Dynamik der gemessenen GWH sind wahrscheinlich die saisonal und langfristig variierenden GWN-Raten, wohingegen im Modell ein langjähriges Mittel berücksichtigt wurde. Die modellierte GWH nahe des Rieselfeldes (Fr60rf) liegt bis in die 1920er Jahre ca. 1 m über der gemessenen GWH. Wahrscheinlich ist die am Nordrand festgelegte GWH von 40 mNN für diesen Zeitraum zu hoch und müsste eher bei 39 mNN liegen, wie schon bei den Erläuterungen zur Belegung der Randbedingungen diskutiert.

Die modellierte Absenkung in den 1970/80er Jahren ist nahe den Brunnen stärker als die gemessene (Fr72, WFr141). Auch durch die Verringerung der Brunnenförderrate im Modell ist dieser Effekt nicht vollständig zu kompensieren. Trotzdem wurde die Brunnenförderrate im Modell für diesen Zeitraum gesenkt (siehe Abb. 41), da der Gesamtfehler aller Messstellen dadurch verringert werden konnte. Eine mögliche Ursache für die Diskrepanz zwischen gemessener und modellierter Absenkung an den Brunnen könnte sein, dass es durch die hohen Förderraten zu einem Aufstieg von Tiefenwässern aus dem GWL 3 und vielleicht sogar aus den Salzwasser-führenden Schichten unterhalb des Rupeltons kam. Einerseits sind in den geologischen Profilen Fenster in den GW-geringleitenden Schichten der Holstein-Warmzeit, der Elster-Kaltzeit und dem Oligozän angedeutet (siehe Anhang A. 5 - A. 8), andererseits sind in Phasen hoher Brunnenförderraten immer wieder Salzwasserintrusionen, vor allem im westlichen Abschnitt der B-Galerie dokumentiert. Da der Zeitraum eines möglichen Tiefenwasser-aufstiegs relativ kurz im Vergleich zum gesamten Modellzeitraum war und die genauen Aufstiegswege und Mengen aufgrund der unzureichenden geologischen Kenntnisse in der Tiefe unklar sind, wurde dieser Zustrom von unten im Modell nicht quantifiziert.

Die modellierte GWH am Rieselfeld (Fr60rf) liegt im Zeitraum nach Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung 1976 im Durchschnitt 1 m über der gemessenen GWH. Es ist aber nicht zu vermuten, dass der Grund dafür eine zu hohe GWH am Nordrand ist, wie in der Phase zwischen 1906 und den 1920er Jahren. Vielmehr zeigt ein Vergleich der gewählten GWH von 40 mNN mit den gemessenen Werten in diesem Zeitraum (*HYKA*, 1984 in Abb. 37) übereinstimmende Werte.

Die Kurvenanpassung für die 1990er Jahre bis zum Ende des Modellzeitraums zeigt an den Messstellen nahe der Brunnen unterschiedlich gute Ergebnisse. Bei Fr5 und Fr92 ist die Anpassung zufrieden stellend, bei Fr72 ist die modellierte GWH zeitweise zu niedrig. Der Grund für die Diskrepanzen liegt wahrscheinlich an der nicht ausreichend genug aufgelösten Brunnenförderrate an den Einzelbrunnen.



**Abb. 40:** Gemessene und modellierte GWH an repräsentativen GW-Messstellen für den Modellzeitraum 1906-2006.

In Abb. 41 sind die gemessenen und im Modell vorgegebenen jährlichen GW-Entnahmemengen des WW gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich wieder eine gute Übereinstimmung, mit Ausnahme der 1980er Jahre, die durch die besonders hohen Fördermengen und den dadurch induzierten Zustrom geprägt waren.

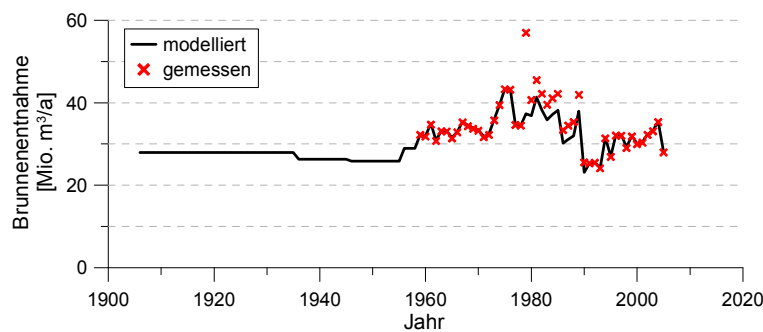


Abb. 41: Vergleich der gemessenen und im Modell vorgegebenen jährlichen GW-Entnahme an den Brunnen der Galerien A, B, C, D und R. Aufzeichnungen über die gemessene Entnahme existieren seit 1959.

### 6.3.3 Aufbau des nichtreaktiven Transportmodells

Als nichtreaktive Spezies wurde Chlorid verwendet. Es stehen Messdaten an den WW-Brunnen der Galerie A für den gesamten Modellzeitraum zur Verfügung. Messwerte an Messstellen im Anstrom der Brunnen existieren erst seit 1995. Da aber die Hauptfracht an Chlorid bereits in den 1990er Jahren die WW-Brunnen erreicht hatte, eignet sich die für den Zeitraum 1995-2006 rekonstruierbare Chloridverteilung im Aquifer nördlich der A-Galerie nicht zur Transportkalibrierung.

#### 6.3.3.1 Anfangs- und Randbedingungen

Um den Rechenaufwand zu minimieren, ist das Transportmodell auf den Teil des Strömungsmodells beschränkt, in dem die Schadstofffahne aus dem Rieselfeld zu erwarten ist. Die Festlegung der Transportmodellgrenzen erfolgte auf der Grundlage zweier Kriterien. Einerseits muss das Transportmodell das gesamte Schadstoff-Einzugsgebiet der von der Schadstofffahne beeinflussten WW-Brunnen einschließen. Der Rand muss in seiner Lage so konzipiert sein, dass er nicht als Senke der Schadstofffahne fungiert, eine gegenseitige Beeinflussung der Schadstofffahne mit dem Rand des Transportmodells muss ausgeschlossen werden können. Andererseits müssen alle Randbedingungen berücksichtigt werden, die einen, von den hydrodynamischen Verhältnissen abhängigen, potentiellen Einfluss auf die Chloridkonzentration an den relevanten WW-Brunnen haben. Dazu gehören die Oberflächengewässer Erpe, Müggelspreewasser und Müggelsee. Die irrelevanten Zellen, die keinen Einfluss auf die Schadstofffahne haben, wurden bezüglich der Transportsimulation inaktiv gesetzt. Der gesamte Modellrand und die Erpe als innerer Rand wurden mit einer Transportrandbedingung 1. Art (Festkonzentration) belegt (Abb. 36). Der nördliche, östliche und westliche Modellrand, an denen Hinterlandkonzentrationen vermutet werden, wurde auf der Grundlage der Hintergrundmessstelle B107/88OP mit einer mittleren Konzentration von 16 mg/l belegt (siehe Anhang A. 27). Die Randbedingung Erpe wurde einer aus dem Zeitraum 1995-2006 abgeleiteten mittleren Konzentration von 110 mg/l belegt (siehe Anhang A. 28). Der südliche Modellrand korreliert mit dem Ufer der Oberflächengewässer Müggelspreewasser und Müggelsee und wurde entsprechend mit einer langjährigen mittleren Konzentration von 50 mg/l belegt. Die Chloridkonzentration des Sickerwassers aus der natürlichen GWN wurde auf der Grundlage von Regenwassermessungen am Stechlinsee unter Berücksichtigung der Verdunstung mit einem Wert von 2,2 mg/l festgelegt. Ein erhöhter Chloridgehalt auf der Rieselfeldfläche (Konzentrationen zwischen 200 und 250 mg/l, siehe Kalibrierung) wurde für den Zeitraum 1906-1990 vorgegeben. Zwar fand die Verrieselung von Schwarzwasser nur bis



1976 statt, danach erfolgte aber nach *BWB (1992)* noch eine Verrieselung von Klarwasser (bis 1980) und Schlamm Lagerung bzw. –entwässerung (belegt bis 1990).

### 6.3.3.2 Zeitliche Diskretisierung

Konform zur Strömungssimulation beträgt die externe, manuelle Festlegung der Länge der Transportschritte jeweils einen Monat. Durch die Festlegung des Courant-Kriteriums im TVD-Lösungsschema auf 0,75 werden die Transportschritte intern entsprechend verfeinert (*Zheng & Wang, 1999*).

### 6.3.4 Kalibrierung des Transportmodells

Die Kalibrierparameter bei der Transportmodellierung sind die Dispersion, die effektive Porosität und die Chloridkonzentration des verrieselten Abwassers.

Die longitudinale Dispersivität ( $D_L$ ) sollte nach *Gelhar et al. (1992)* entsprechend der Größenskala der Schadstofffahne, die eine Ausdehnung von ca. 3000 m hat, zwischen 10 und 500 m liegen, die horizontal transversale Dispersivität ( $D_{Th}$ ) zwischen 1 und 50 m und die vertikal transversale Dispersivität ( $D_{Tv}$ ) zwischen 0,1 und 1 m. Dementsprechend wurde  $D_L$  in den Kalibrierszenarien im Modell mit Werten von 10 und 100 m und ein Verhältnis  $D_L/D_{Th}/D_{Tv} = 100/10/1$  vorgegeben.

Für Chlorid im verrieselten Abwasser ( $c_{Cl\_rf}$ ) sind mittlere Konzentrationen von 130-160 mg/l angegeben, mit Extremwerten bis 2570 mg/l (*BWB, 1992*). Demgegenüber weisen aber die maximal gemessenen, eindeutig aus dem Abwasser stammenden Chloridgehalte an den WW-Brunnen Konzentrationen bis zu 240 mg/l auf. Dementsprechend wurden für die Kalibrierung Konzentrationen von 200 und 250 mg/l vorgegeben.

Die effektive Porosität ( $n_{eff}$ ) kann in Sanden zwischen 10 und 30 % liegen (*Hölting & Coldewey, 2005*). Im Verlaufe der Kalibrierung ließ sich diese Spannbreite eingrenzen auf einen Bereich zwischen 20 und 30 %.

Als Referenzpunkt zur Kalibrierung wurde der Brunnen A25 ausgewählt, da dieser im mittleren Bereich der Schadstofffahne liegt.

Es wurden 6 Simulationen mit unterschiedlichen Parameterkombinationen aus  $D_L$ ,  $c_{Cl\_rf}$  und  $n_{eff}$  durchgeführt (Abb. 42). In Abb. 42A sind vier Simulationen mit  $D_L = 10$  m dargestellt. Der Einfluss unterschiedlicher vorgegebener Werte für  $n_{eff}$  auf den Kurvenverlauf ist nicht sehr ausgeprägt. Die besten Anpassungen bezüglich der Chloridkonzentrationen am Referenzpunkt wurden mit  $c_{Cl\_rf} = 200$  mg/l erreicht. Bei Vorgabe von  $c_{Cl\_rf} = 250$  mg/l sind die modellierten Konzentrationen bis zum Durchbruch permanent zu hoch. Der optimale Wert für  $c_{Cl\_rf}$  für diese Parameterkonstellation liegt zwischen 200 und 250 mg/l. Auffällig ist, dass bei allen Simulationen die Konzentration nach dem Durchbruch zu schnell abnimmt. Weitere zwei Simulationen wurden mit  $D_L = 100$  m und  $n_{eff} = 0,3$  durchgeführt (Abb. 42B). Auch hier ist die starke Konzentrationsabnahme nach dem Durchbruch auffällig. Eine geringere effektive Porosität würde diesen Effekt noch verstärken. Andererseits geschieht der Konzentrationsanstieg im Szenario mit  $c_{Cl\_rf} = 200$  mg/l zu langsam, was durch eine geringere effektive Porosität kompensiert werden könnte.

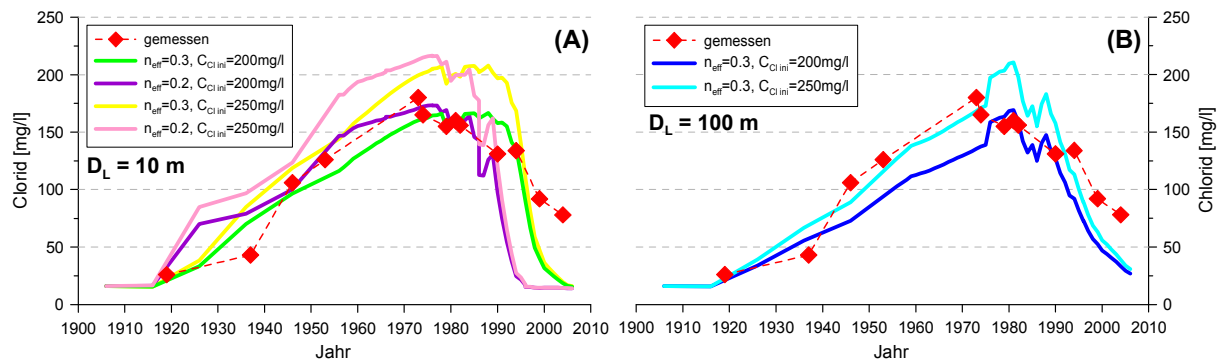


Abb. 42: Durchbruchskurve von Chlorid an Brunnen A25. Es sind die gemessenen Werte und die Ergebnisse verschiedene Simulationen bei einer Dispersivität  $D = 10 \text{ m}$  (A) und  $100 \text{ m}$  (B) dargestellt. Weitere Kalibrierparameter sind die effektive Porosität ( $n_{\text{eff}}$ ) und die Chloridkonzentration im verrieselten Abwasser ( $C_{\text{Cl ini}}$ ).

### 6.3.5 Ergebnisse und Diskussion

Über weite Strecken des Modellzeitraums liefert die Strömungskalibrierung ein hinsichtlich der Fragestellung zufrieden stellendes Ergebnis. Lediglich in den 1970/80er Jahren ist die modellierte Absenkung nahe den Brunnen zu hoch, was vermutlich auf nicht berücksichtigten Tiefenwasseraufstieg zurückgeführt wird.

Der Anteil der modellierten an der gemessenen jährlichen Beaufschlagungsmenge beträgt bis Mitte der 1960er Jahre ca. 40% (Abb. 43). Das entspricht dem in *Bjarsch (1997)* angegebenen Anteil. 60% des verrieselten Abwassers fließen entsprechend über die Drainage ab. Nach 1960 sinkt der Anteil an Sickerwasser, was wahrscheinlich auf ein begrenztes Versickerungsvermögen des Sedimentes und einen entsprechend höheren Drainageabfluss zurückzuführen ist.

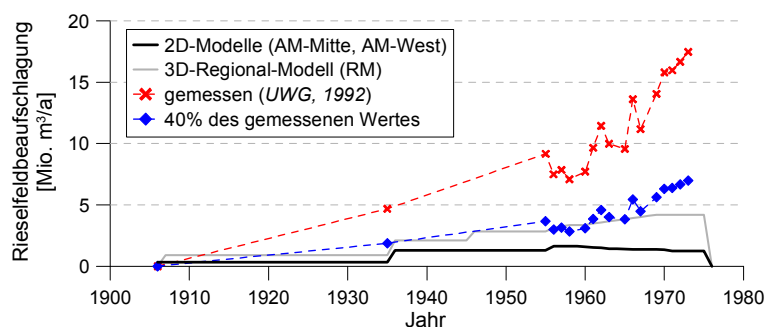
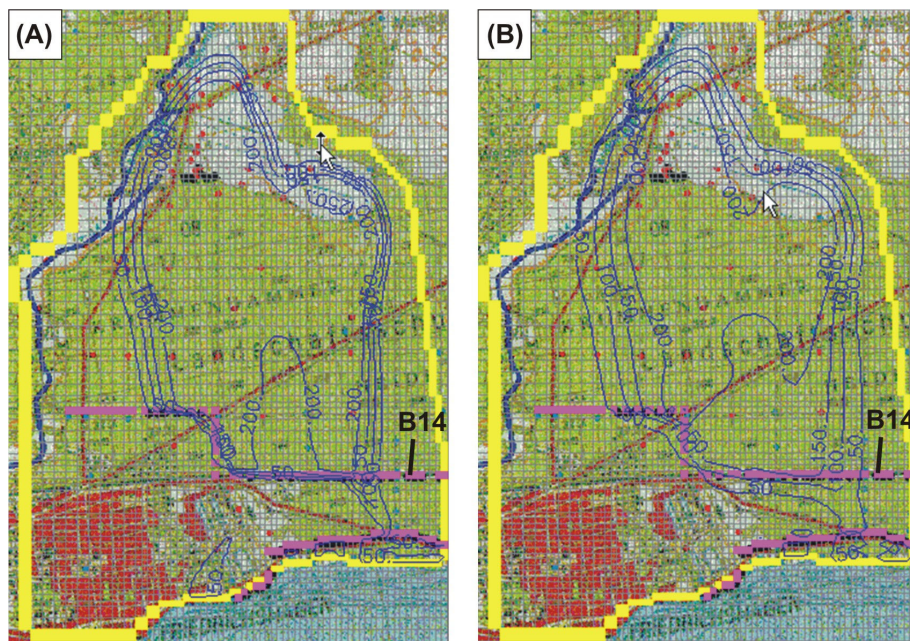


Abb. 43: Vergleich der gemessenen und im Modell vorgegebenen Rieselfeldbeaufschlagung.

Die beste Anpassung bei der Transportkalibrierung wird mit einer Parameterkombination  $D_L = 10 \text{ m}$ ,  $n_{\text{eff}} = 0,2$  und  $c_{\text{Cl rf}} = 200 \text{ mg/l}$  erreicht (Abb. 42). Die zu schnelle Konzentrationsabnahme im Modell, gleichzusetzen mit einer zu schnellen Reinigung des Aquifers, könnte mit der zu hohen modellierten GW-Absenkung nahe der Brunnen in den 1970/80er Jahren zusammenhängen. Dadurch wird eine zu hohe Fließgeschwindigkeit nahe der Brunnen induziert, so dass das Chlorid zu schnell über die Brunnen entzogen wird.

Die Chloridausbreitung wurde modelliert, um die Strömungsmodellierung verifizieren zu können. Ein Vergleich der maximalen rezent gemessenen Ammoniumausbreitung mit der maximalen modellierten Chloridausbreitung ergibt eine scheinbare Diskrepanz von ca. 200 m bei Verwendung der Parameter der besten Anpassung (Abb. 44A). Der Vergleich an sich

erscheint zweifelhaft, da zwei verschiedene Stoffe zu verschiedenen Zeiten verglichen werden. Da aber einerseits das Modell hinsichtlich der Modellierung der Chloridausbreitung in den 1970/80er Jahren Defizite zeigt (siehe oben) und andererseits keine früheren Messwerte von Chlorid an den Brunnen zur Verfügung stehen, wurde dieser Vergleich herangezogen. Berücksichtigt man die Verdriftung der Schadstofffahne Ende der 1990er und Anfang der 2000er Jahre (BWB, 2006) verringert sich die scheinbare Diskrepanz. Zum Test der Sensitivität der Dispersion ist in Abb. 44B das Simulationsergebnis mit einer um eine Größenordnung höheren Dispersion dargestellt. Die laterale Ausbreitung der Chloridfahne nach Osten ist etwa um 100 m höher. Das Strömungsmodell lässt sich damit zumindest in diesem Bereich des Untersuchungsgebietes verifizieren.

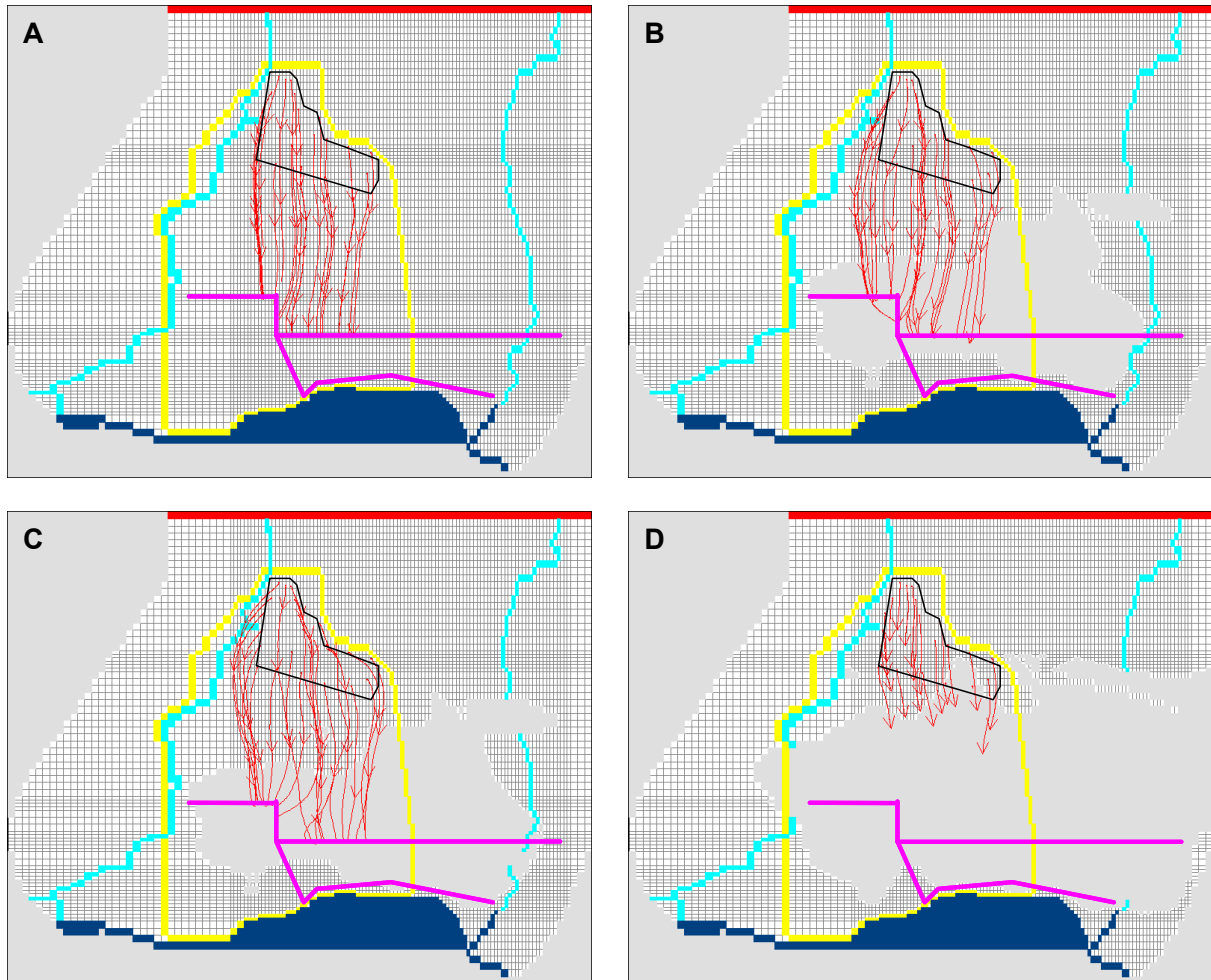


**Abb. 44: Simulierte Chloridverteilung zwischen Rieselfeld und WW-Brunnen in Schicht 7 des "Langzeit-Modells" im Jahr 1975 bei Vorgabe einer longitudinalen Dispersivität von 10 m (A) und 100 m (B). Brunnen B14 stellt die heutige östliche Grenze der Ammoniumkontamination dar, die auf der Grundlage von Messwerten der Jahre 1999-2005 festgelegt wurde.**

Die GW-Fließpfade in Abb. 45 spiegeln die langzeitliche GW-Dynamik wider. In den ersten 30 Jahren ist die Dynamik sowohl nahe dem Rieselfeld als auch nahe den Brunnen sehr gering (Abb. 45A). Ersteres ist auf die geringe Abwasserbeaufschlagung zurückzuführen (siehe Abb. 43), letzteres wahrscheinlich auf ein ausgeglichenes Förderregime an den Brunnen, was aber nicht nachprüfbar ist. Im Zeitraum von 1936 bis ca. 1970 nimmt die Dynamik zu (Abb. 45B). Aufgrund der ansteigenden Abwasserbeaufschlagung und dem daraus resultierenden GW-Berg unterhalb des Rieselfeldes nimmt die laterale Strömungskomponente zu, es kommt zu einer Verbreiterung der Schadstofffahne. An den Brunnen ist der gegenteilige Effekt zu erkennen. Das Phänomen der Verbreiterung der Schadstofffahne unter dem Rieselfeld verstärkt sich mit steigender Abwasserbeaufschlagung im Zeitraum nach 1966 (Abb. 45C). An den Brunnen, vor allem im Übergangsbereich zwischen der B- und der C-Galerie, besteht eine hohe zeitliche und räumliche Dynamik der Strömungsrichtung. Mit der Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung verschwindet der GW-Berg unter dem Rieselfeld, die Hauptfließrichtung entspricht dort wieder den natürlichen Verhältnissen (Abb. 45D). Nahe der Brunnen ist die Dynamik aber weiterhin durch den Brunnenbetrieb beeinflusst, wie die Ergebnisse des "Transfer-Modells" zeigten (Abb. 35).



Aus den Erkenntnissen zur langzeitlichen GW-Dynamik lassen sich jetzt Bereiche ableiten, in denen keine bzw. eine minimale laterale Strömungskomponente auftritt. Dazu gehören vor allem die Bereiche des westlichen Rieselfeldes, wo sowohl rieselfeld- als auch brunnennah geringe laterale Komponenten erkennbar sind. Mit zunehmender Entfernung von diesem zentralen Bereich nimmt auch die laterale Strömungskomponente zu.



**Abb. 45:** Modellerte GW-Fließpfade für Wasserpartikel (rote Linien) mit unterschiedlichen Versickerungszeitpunkten (A – 1906, B – 1936, C – 1966, D – 1996) vom Rieselfeld (schwarzer Polygon) zu den WW-Brunnen (Brunnengalerien als pinkfarbene Linien). Die Länge der roten Pfeile entspricht einer Fließzeit von 10 Jahren. Die grauen Bereiche innerhalb des Modellgebietes sind in Schicht 1 trocken gefallene und deshalb automatisch inaktiv gesetzte Modellzellen.

## 6.4 Ammonium-Modelle (AM-Mitte, AM-West)

Mit zwei 2D-Vertikalmodellen, die auf Grundlage der Ergebnisse des 3D-"Langzeit-Modells" längs der Strömungsrichtung angeordnet wurden, wurde die Ausbreitung der Ammoniumkontamination seit Beginn der Rieselfeldbewirtschaftung simuliert. Die zukünftige Entwicklung der Kontamination wurde mit Prognoserechnungen abgeschätzt. Weiterhin wurde geprüft, ob die gemessene  $\delta^{15}\text{N}$ -Verteilung von Ammonium auf Fraktionierungseffekte durch Kationenaustausch zurückzuführen ist. Mit der Wahl von zwei Modellen sollte der unterschiedliche hydrochemische Charakter des westlichen und mittleren Rieselfeldbereiches berücksichtigt werden.

### 6.4.1 Strömung und nichtreaktiver Transport

#### 6.4.1.1 Lage, Diskretisierung und hydraulische Parameter

Die beiden 2D-Vertikalmodelle (Abb. 46) wurden parallel zu der seit 1906 herrschenden GW-Hauptströmungsrichtung orientiert. Die Entscheidungsgrundlage dafür sind die Ergebnisse des "Langzeit-Modells" (siehe Kap. 6.3.5, Abb. 45). Unter alleiniger Bezugnahme auf die Ergebnisse des "Transfer-Modells" wäre diese Entscheidung falsch. Das "Transfer-Modell" suggeriert eindeutig ein mehr östlich gerichtete GW-Strömungskomponente (siehe Kap. 6.2.3, Abb. 35). Doch sei beachtet, dass der Modellzeitraum des "Transfer-Modells" weniger als ein Zehntel der Ausbreitungszeit der Ammoniumkontamination beträgt.

Das Modell "AM-West" reicht vom nördlichen Anstromgebiet des Rieselfeldes über den westlichen Rand des Rieselfeldes bis zu den Brunnen der A-Galerie. Damit erfasst es das Haupteintragsgebiet des Ammoniums. Das Modell "AM-Mitte" liegt parallel dazu und reicht vom nördlichen Anstromgebiet des Rieselfeldes über den mittleren Bereich des Rieselfeldes, den westlichsten Brunnen der B-Galerie und den Brunnen der D-Galerie bis zum Müggelsee. Es erfasst den zentralen Bereich des Rieselfeldabstroms. Im Gegensatz zu "AM-West" liegen bei "AM-Mitte" mehr Beobachtungsmessstellen in unmittelbarer Nähe und erlauben so einen besseren Vergleich der modellierten mit den gemessenen Parametern. "AM-West" und "AM-Mitte" haben eine Ausdehnung in der Hauptströmungsrichtung von 3700 bzw. 6800 m und sind in 74 bzw. 116 Zellen unterteilt (Abb. 46). Die Zellweite beträgt 100 m im Rieselfeldanstrombereich und 50 m vom nördlichen Rand des Rieselfeldes über die Brunnengalerie(n) bis zum südlichen Modellrand. Beide Modelle haben 10 Schichten. Schichthöhen, Geländehöhe und die Belegung der hydraulischen Durchlässigkeit wurden vom "Langzeit-Modell" übernommen.

Um die Instationarität hinsichtlich der Rieselfeld-Beaufschlagungsraten und der Entnahmeraten an den WW-Brunnen simulieren zu können, erfolgte eine Diskretisierung des Modells "AM-Mitte" in 53 Stressperioden<sup>11</sup>, wobei die Länge der ersten Stressperiode 30 Jahre, der zweiten und dritten zehn Jahre und der restlichen 50 Stressperioden ein Jahr beträgt. Die Stressperioden wurden dann soweit in Zeitschritte zerlegt, dass eine monatliche Diskretisierung erreicht wurde. Aus der Erfahrung bei der Anpassung des Modells "AM-Mitte" an die gemessenen GWH wurde die Unterteilung in Stressperioden bei Modell "AM-West" verringert, ohne Einbußen bei der Variabilität der modellierten GWH zu haben. Daraus resultierten 7 Stressperioden mit Längen von 30, 20, 20, 14, 1, 5 und 10 Jahren (in chrono-

---

<sup>11</sup> Stressperioden sind Zeitschritte, die sich dadurch auszeichnen, dass die Randbedingungen für jede Stressperiode mit separaten Werten belegt werden können. Diese Stressperioden können in weitere Zeitschritte unterteilt werden, in denen die Randbedingungen dann nicht mehr weiter differenziert werden können.

logischer Reihenfolge), die ebenfalls weiter in Zeitschritte unterteilt wurden, um eine monatliche Diskretisierung zu erreichen.

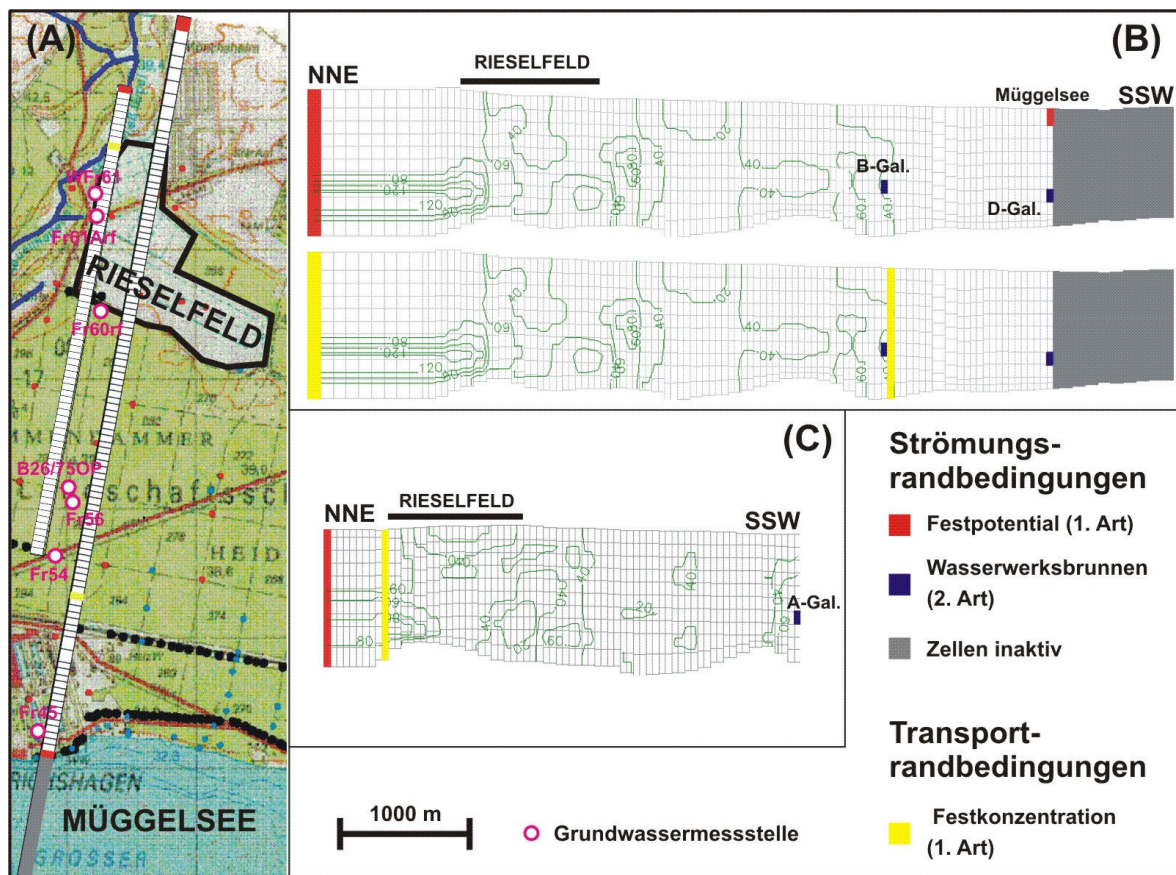


Abb. 46: "Ammonium-Modell West" und "Ammonium-Modell Mitte". A) Lage im Untersuchungsgebiet und GW-Messstellen zur Strömungskalibrierung. B) Randbedingungen "Ammonium-Modell Mitte", oben ausschließlich Strömungsrandbedingungen, unten inkl. Transportrandbedingungen. C) Randbedingungen "Ammonium-Modell West". Die vertikale Überhöhung in den Profilschnitten (y-Richtung) ist 20fach. Die hydraulische Durchlässigkeit ist als Isolinien-Plot in den Profilschnitten dargestellt (in m/d).

#### 6.4.1.2 Randbedingungen

Beim Modell "AM-Mitte" wurden der nördliche Modellrand und der Müggelsee als Strömungs-Randbedingung 1. Art festgelegt (Abb. 46B). Auf eine Belegung des Müggelsees mit einer Randbedingung 3. Art wurde verzichtet. Die Existenz einer Kolmationsschicht, die die Infiltration von OFW steuert, kann zwar nicht ausgeschlossen werden. Da aber aufgrund der geringen Entfernung praktisch ein hydraulischer Kurzschluss zwischen Müggelsee und D-Galerie besteht, erfolgte die Steuerung der Uferfiltration stattdessen über die Entnahmerate am Brunnen der D-Galerie. Der Effekt bezüglich der anzupassenden GWH und der daraus resultierenden GWH ist der gleiche. Die Brunnen wurden als Randbedingung 2. Art vorgegeben. Die Belegung der Randbedingungen beim Modell "AM-West" erfolgte für den nördlichen Modellrand und die Brunnen der A-Galerie analog zu "AM-Mitte". Auf eine explizite Randbedingung am südlichen Modellrand wurde verzichtet, da die Wasserbilanz im Modellgebiet ausschließlich durch die Entnahme am Brunnen gesteuert wird. Rieselfeld-beaufschlagung und natürliche GWN wurden als Randbedingung 2. Art vorgegeben. Die natürliche GWN wurde gleichmäßig auf das ganze Jahr verteilt. Ein Austausch zwischen der Unterseite der Modelle und dem tieferen Untergrund wurde vernachlässigt. Zwar ist ein

Aufstieg von Tiefenwasser im Anstrom der westlichen B-Galerie belegt, da es sich aber um sporadische Ereignisse handelt wird angenommen, dass der Anteil an der Gesamtbilanz gering ist.

Die Brunnenentnahmeraten und die Rieselfeldbeaufschlagung wurden kalibriert.

Die Modellparameter sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Tab. 8: Parameter der Modelle "AM-West" und "AM-Mitte" für die Strömungs- und Transportsimulation

Parameter	Einheit	"AM-West"	"AM-Mitte"
Modelllänge	m	3700	6800
Anzahl Schichten	[ ]	10	10
GWH am nördlichen Modellrand (Rb. 1. Art)	mNN	39 (bis zum Jahr 1975) 38 (ab dem Jahr 1976)	
Wasserstand Müggelsee (Rb. 1. Art)	mNN	-	32,4
Hydraulische Durchlässigkeit	m d <sup>-1</sup>	4x10 <sup>-2</sup> bis 107	4,5 bis 148
Verhältnis horizontaler zu vertikaler hydraulischer Durchlässigkeit	[ ]		10:1
Effektive Porosität	[ ]	0,2 bis 0,3 (Kalibrierparameter)	
natürliche GWN	mm a <sup>-1</sup>		150
Rieselfeldbeaufschlagung	mm a <sup>-1</sup>		Kalibrierparameter
Brunnenentnahmerate	m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup>		Kalibrierparameter
Longitudinale Dispersivität	m	5 bis 100 (Kalibrierparameter)	
Verhältnis longitudinaler zu vertikal transversaler Dispersivität	[ ]		100:1 <sup>1</sup>
Chlorid-Hintergrundkonzentration	mg l <sup>-1</sup>		16
Chlorid-OFW-Konzentration	mg l <sup>-1</sup>		16
Chlorid-Rieselfeldkonzentration	mg l <sup>-1</sup>		200

<sup>1)</sup> nach Gelhar et al. (1992)

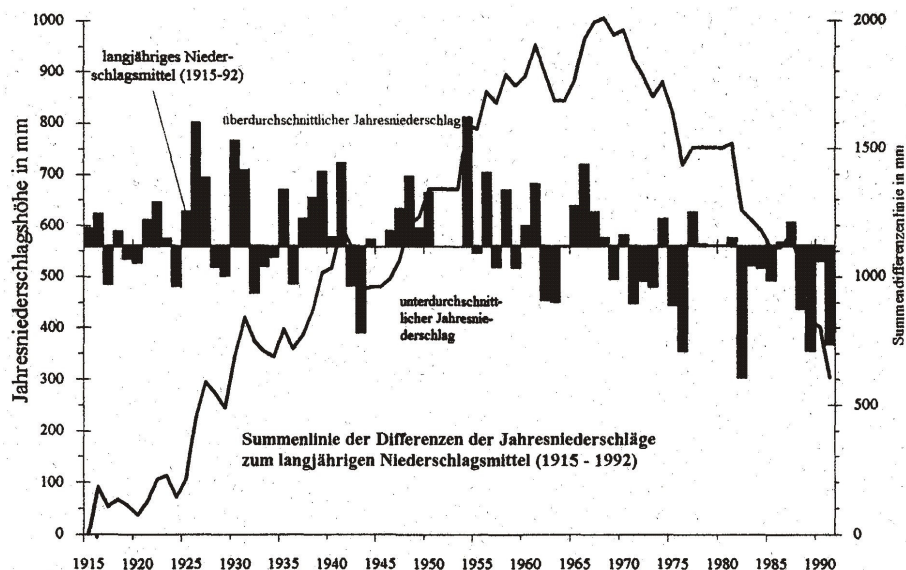


Abb. 47: Niederschlagsdaten für den Zeitraum 1915-1992 (aus Frey et al., 1992).

Die GWH an den Nordrändern der Modelle wurde bis 1975 mit einer Höhe von 39 mNN vorgegeben, für den Zeitraum danach musste die Höhe um einen Meter verringert werden, da sonst keine vernünftige Anpassung möglich gewesen wäre. Diese Maßnahme korreliert mit einer permanenten Abnahme der Niederschlagsmenge seit Ende der 1960er Jahre (Abb. 47).

Die Konzentration von Chlorid im Zustrom über den nördlichen Modellrand bei beiden Modellen sowie über den südlichen Modellrand im Modell "AM-Mitte" wurde adäquat der Hintergrundmessstelle B107/89 mit 16 mg/l festgelegt.

Die Chloridkonzentration, die an den WW-Brunnen im Verlaufe der Kontamination Werte bis zu 200 mg/l aufwies, wurde auf dem Rieselfeld für den Bewirtschaftungszeitraum 1906-1991 in erster Näherung mit 200 mg/l als Transport-Randbedingung 2. Art festgelegt. Dabei wurde nicht zwischen den unterschiedlichen Bewirtschaftungsperioden (Schwarzwasser-, Klarwasserverrieselung, Klärschlammlagerung) differenziert, sondern eine konstante Konzentration angenommen.

Die verschiedenen Transportparameter (longitudinale Dispersivität  $D_L$ , effektive Porosität  $n_{eff}$ ), sowie die Chloridkonzentration an der Schadstoffquelle ( $c_{Cl_{rf}}$ ) wurden durch Modellkalibrierung ermittelt.

#### *6.4.1.3 Anfangsbedingungen*

Die Ermittlung der initialen GWH erfolgte in einem stationären Modelllauf. Zum Beginn des Modellzeitraumes wurde noch kein GW im WW gefördert und das Rieselfeld noch nicht bewirtschaftet. Entsprechend wurden die natürliche GWN als Rb. 2. Art mit 150 mm/a, der nördliche Modellrand mit 39 mNN und der Müggelsee mit 32,4 mNN als Rb. 1. Art vorgegeben.

Die Anfangskonzentration von Chlorid entspricht der Hintergrundkonzentration an der Hintergrundmessstelle B107/89.

#### *6.4.1.4 Strömungskalibrierung*

Analog der Vorgehensweise beim "Langzeit-Modell" erfolgte auch bei "AM-Mitte" und "AM-West" eine Kalibrierung der Brunnenförderrate und der Rieselfeldbeaufschlagung. Die hydraulische Durchlässigkeit des Aquifers wurde als gegeben angenommen, da sie bereits im "Transfer-Modell" kalibriert wurde.

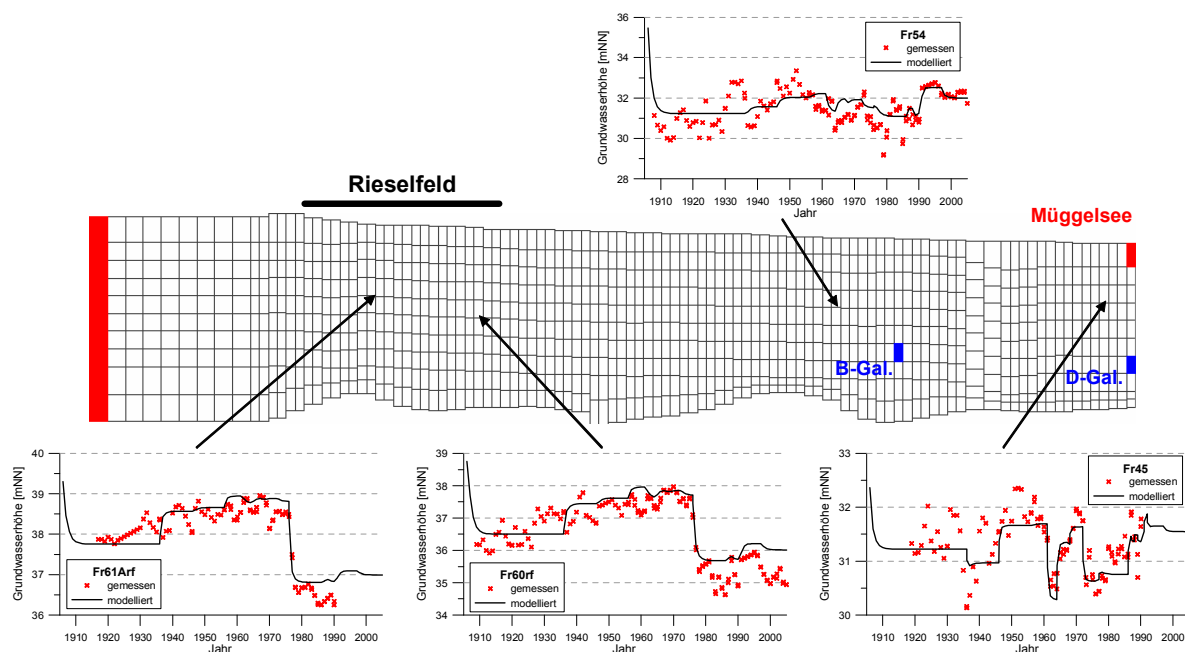
Die modellierten GWH bei "AM-Mitte" (Abb. 48) zeigen bei allen Messstellen eine starke Absenkung zum Beginn des Modellzeitraums. Der Grund dafür ist, dass im Jahr 1906 die WW-Brunnen in Betrieb gingen. Bis Ende der 1970er Jahre ließen sich die GWH an allen Messstellen gut anpassen. Zwar ist die zeitliche Dynamik der gemessenen GWH höher, wahrscheinlich zurückzuführen auf saisonal unterschiedliche GWN-Raten, im absoluten Mittel stimmen die GWH aber überein. An den rieselfeldnahen Messstellen lässt sich der GW-Anstieg infolge der ansteigenden Abwasserverrieselung hinreichend genau simulieren.

Nach Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung sind die GWH um bis zu einem Meter niedriger als modelliert. Dieser Effekt zeigte sich schon beim 3D-"Langzeit-Modell" und wurde dort auf die Vorgabe eines zu hohen GW-Standes auf dem Rand zurückgeführt. Im "Ammonium-Modell" wurde aber am Rand eine um 2 m niedrigere GWH vorgegeben als im "Langzeit-Modell", trotzdem zeigt sich der Effekt. Der Grund dafür könnte sein, dass sich die Messstellen nicht direkt im Modellgebiet befinden, sondern einige Hundert Meter abseits. Hinzu kommt, dass die Messstellen in Flussnähe und damit in einem Bereich mit einem

relativ hohen GW-Gefälle liegen. Während der Rieselfeldbewirtschaftung wurde die GWH lokal durch die Rieselfelddrainage gesteuert, deshalb tritt dieser Effekt in diesem Zeitraum nicht auf.

Die brunnennahen Messstellen ließen sich für den gesamten Modellzeitraum hinreichend genau anpassen. Im langfristigen Mittel stimmen die absoluten GWH überein. Langzeit-Phänomene über mehrere Jahre konnten angepasst werden.

Hinsichtlich der eigentlichen Fragestellung zur Ammoniumausbreitung ist die Anpassung insgesamt ausreichend, da die Auswirkung kurzzeitiger Wasserspiegelschwankungen auf die Stofftransportprozesse als gering einzuschätzen sind.



**Abb. 48: Ergebnisse der Strömungskalibrierung im Modell "AM-Mitte". Es ist der Vertikalschnitt dargestellt mit gemessenen und modellierten GW-Ganglinien repräsentativer GW-Messstellen.**

Die Strömungskalibrierung bei Modell "AM-West" liefert vergleichbar gute Ergebnisse sowohl in den brunnennahen, als auch in den rieselfeldnahen Bereichen. Auch hier lassen sich wieder die GWH auf dem Rieselfeldgelände nach Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung nicht anpassen, so dass die modellierten GWH um maximal 1 m zu hoch sind. Wie die Fließrichtungen im 3D-Modell zeigen (siehe Abb. 45), hat die GW-Strömung in diesem Bereich zeitweise eine bezüglich des Modells laterale Komponente. Aufgrund dessen kann in der Realität mehr Wasser abfließen als im Modell, das aufgrund seiner Zweidimensionalität diesen dreidimensionalen Effekt nicht berücksichtigt. Infolgedessen ist die GWH im Modell höher. Dadurch ist das Fließgefälle zwischen Rieselfeld und Brunnen im Modell zu hoch.

Eine Fehlerabschätzung liefert ein modelliertes GW-Gefälle, das um 25% höher liegt als das aus den gemessenen GWH rekonstruierbare Gefälle. Entsprechend dem linearen Zusammenhang im Darcy-Gesetz (6.4) liegt die Fließgeschwindigkeit im Modell somit auch um 25% höher.

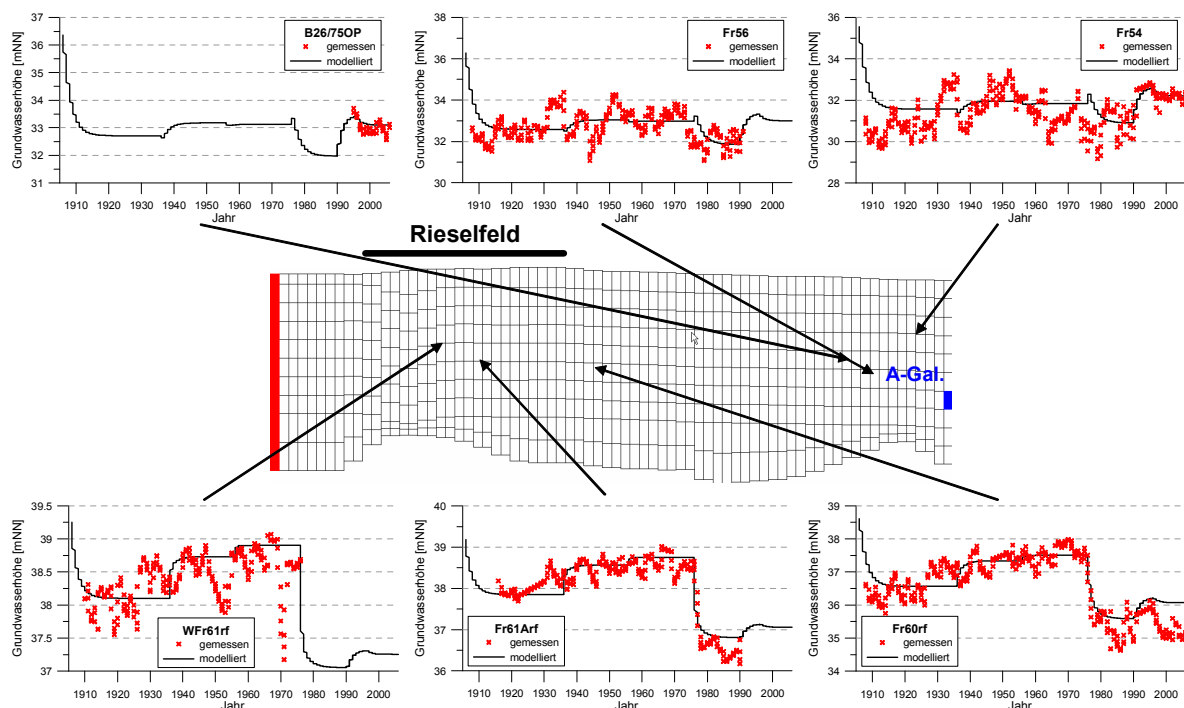


$$\vec{v} = -k_f \nabla h$$

6.4

mit	$\vec{v} = v_x, v_y, v_z$	-	Fließgeschwindigkeit in x-, y-, z-Richtung
	$k_f$	-	Durchlässigkeitsbeiwert
	$\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$	-	Gradient in x-, y-, z-Richtung
	$h$	-	GWH

Zu dieser Abschätzung wurde das GW-Gefälle zwischen den ca. 1400 m voneinander entfernten Messstellen Fr60rf, die den südlichen Rieselfeldrand repräsentiert, und Fr56 herangezogen. Die gemessene GWH-Differenz beträgt ca. 3 m (35 mNN bei Fr60rf und 32 mNN bei Fr56, siehe Abb. 49), die modellierte Differenz beträgt im Maximum 4 m (36 mNN bei Fr60rf und 32 mNN bei Fr56), was einem GW-Gefälle von 2,1 respektive 2,9‰ entspricht. Es ist aber zu beachten, dass es sich bei diesem Fehler um einen Maximalwert handelt.



**Abb. 49: Ergebnisse der Strömungskalibrierung im Modell "AM-West". Es ist der Vertikalschnitt dargestellt mit gemessenen und modellierten GW-Ganglinien repräsentativer GW-Messstellen.**

Ein Vergleich der in den beiden Modellen vorgegebenen Rieselfeld-Beaufschlagungsmengen (Abb. 50) zeigt, dass die modellierte Beaufschlagung etwa um die Hälfte bis zwei Drittel geringer ist als im "Langzeit-Modell". Dass die Beaufschlagungsmenge im "Langzeit-Modell" plausibel ist, wurde bestätigt (Kap. 6.3.2). Die geringe Menge in "AM-Mitte" und "AM-West" lässt sich auch begründen. Im Gegensatz zum dreidimensionalen "Langzeit-Modell", wo beaufschlagtes und versickertes Rieselfeldwasser sowohl in Hauptfließrichtung als auch lateral abfließen kann (x- und y-Richtung), erfolgt der Abfluss in den zweidimensionalen

Modellen "AM-Mitte" und "AM-West" nur in x-Richtung. Somit muss die Beaufschlagung um die Abflusskomponente in y-Richtung verringert werden. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass die Abweichung der Beaufschlagung im 2D-Modell von der Beaufschlagung im 3D-Modell größer wird, da mit steigender Beaufschlagung die Abflusskomponente in y-Richtung zunimmt (siehe Abb. 45B/C).

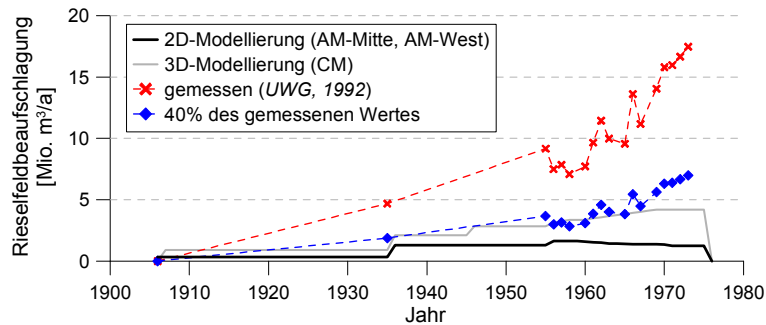


Abb. 50: Vergleich der gemessenen und in den Modellen "AM-West" und "AM-Mitte" vorgegebenen Rieselfeldbeaufschlagung.

Die Abnahme der Beaufschlagung im Modell ab Ende der 1950er Jahre korreliert mit einer abnehmenden Rieselfeldfläche seit 1958 (Tab. 9). Trotz der geringer werdenden Rieselfeldfläche wurde die Beaufschlagung weiter erhöht. Da die Versickerungskapazität begrenzt und schon 1955 erschöpft war, muss notwendigerweise der Oberflächenabfluss über die Rieselfelddrainage angestiegen sein. Wäre nur die Beaufschlagung erhöht worden und die Rieselfeldfläche konstant geblieben, hätte die Beaufschlagung im Modell auf konstantem Niveau bleiben müssen. Die gleichzeitige Verringerung der Fläche allerdings konnte nur durch eine Verringerung der Beaufschlagung kompensiert werden.

Tab. 9: Mengenmäßige Belastung des Rieselfeldes Münchehofes (aus BWB, 1992)

Jahr	nutzbare Rieselfeldfläche [ha]	Belastung [m/a]	Auslastung [%]	Jahr	nutzbare Rieselfeldfläche [ha]	Belastung [m/a]	Auslastung [%]
1926	1030000	-	-	1963	910000	10.97	183
1935	1030000	4.54	76	1965	880000	10.86	181
1955	1030000	8.89	148	1966	870000	15.64	261
1956	1030000	7.27	121	1967	870000	12.84	214
1957	1030000	7.62	127	1969	860000	16.33	272
1958	1030000	6.88	115	1970	850000	18.58	310
1960	1000000	7.71	128	1971	790000	20.20	336
1961	970000	9.95	166	1972	790000	21.08	351
1962	940000	12.17	203	1973	790000	22.1	368

#### 6.4.1.5 Transportkalibrierung

Die Kalibrierung der Transportparameter ( $D_L$  und  $n_{eff}$ ) und der Chloridkonzentration im verrieselten Abwasser ( $c_{Cl_{rf}}$ ) erfolgte auf der Grundlage der Chlorid-Durchbruchskurve an den Brunnen der A-Galerie. Durch Parametervariationen sollten sensitive Parameter identifiziert werden. Beim Modell "AM-Mitte", das außerhalb der A-Galerie liegt, wurde die



Chloridkonzentration auf der Höhe der A-Galerie gemessen, und mit deren Konzentration verglichen.

Bei gleicher Parametervariation lassen sich mit beiden Modellen ähnliche Durchbruchkurven erzeugen. Die beste Anpassung liefert bei beiden Modellen das Szenario mit  $n_{\text{eff}} = 0,2$ ,  $D_L = 100 \text{ m}$  und  $c_{\text{Cl}_\text{rf}} = 220 \text{ mg/l}$ . Der Kurvenverlauf zeigt eine stetig ansteigende Konzentration bis zu einem Maximum in den 1980er Jahren, die Konzentrationsabnahme ist bei "AM-West" korrekt, bei "AM-Mitte" etwas zu steil. Auffällig ist die hohe Sensitivität von  $n_{\text{eff}}$ . Bei einem Wert von 0,3 setzt die Konzentrationszunahme am Beginn zu spät ein, bei "AM-West" ist der gesamte Anstieg bis zum Maximum zu flach. Die Konzentrationsabnahme setzt bei beiden Modellen zu spät ein. Letzteres trifft auch für eine  $n_{\text{eff}}$  von 0,25 zu. Bei der longitudinalen Dispersion liefern tendenziell die höheren Werte zwischen 10-100 m die besseren Anpassungen. Je geringer  $D_L$ , umso ausgeprägter tritt die Maximalkonzentration in einem Plateau auf, was den beobachteten Angaben mit einem permanenten Anstieg bis in die 1980er Jahre widerspricht (siehe Tab. 2).

Die zu schnelle Abnahme der Chloridkonzentration seit den 1990er Jahren, zumindest im Modell "AM-Mitte", ist möglicherweise eine Reaktion auf die bei der Strömungskalibrierung erwähnte zu hohen Fließgeschwindigkeit seit den 1980er Jahren, die auf einen zu hohen GW-Stand im Modell im Bereich des Rieselfeldes zurückzuführen ist.

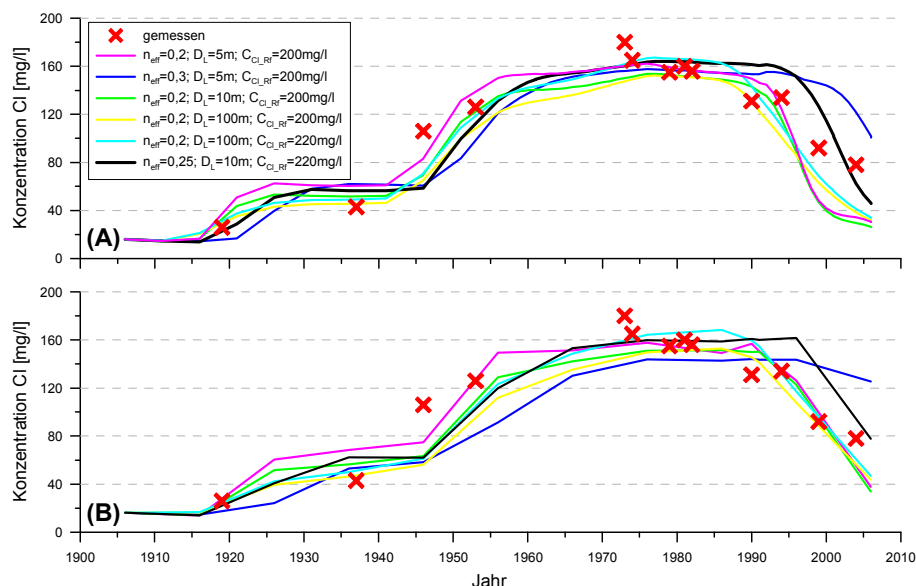


Abb. 51: Simulierte Chloridkonzentrationen an der A-Galerie im Vergleich mit der gemessenen Chloridkonzentration für die Modelle "AM-Mitte" (A) und "AM-West" (B) für verschiedene Transportparameter und Chlorid-Konzentrationen an der Schadstoffquelle.

## 6.4.2 Reaktives Transportmodell

### 6.4.2.1 Konzeptioneller Rahmen

Der Schwerpunkt der reaktiven Transportmodellierung liegt auf der Analyse und Quantifikation der für die Ausbreitung und geochemischen Reaktionen von Ammonium im Bearbeitungsgebiet relevanten Mechanismen. Auf der Basis des Multikomponenten-Modellcodes PHT3D, der den Transportsimulator MT3DMS und den geochemischen Modellcode PHREEQC (Version 2) koppelt, werden diese Prozesse untersucht.

Wie die hydrochemischen Daten gezeigt haben, spielt die Retardation von Ammonium in der Schadstofffahne eine Schlüsselrolle. Abbaureaktionen von Ammonium sind innerhalb der

Schadstofffahne nicht nachweisbar. An der Schadstoffquelle, dem Rieselfeld, weisen die isotochenchemischen Daten auf Abbauprozesse hin (Nitrifikation und/oder Anammox). Diese sind aber im Modell nicht explizit integriert, sondern als Konzentrations-Randbedingungen vorgegeben.

#### 6.4.2.1.1 Berechnung der standortspezifischen Austausch- Selektivitätskoeffizienten

Die Ammoniumretardation wird durch Kationenaustauschprozesse gesteuert. Durch Vorgabe von Selektivitätskoeffizienten können die konkurrierenden Kationen mitberücksichtigt werden. Die Selektivitätskoeffizienten sind von den spezifischen Eigenschaften der Ionenaustauscher und folglich deren Zusammensetzung abhängig. Im Verlaufe der Modellierung zeigte sich, dass die Selektivitätskoeffizienten der PHREEQC-Standard-Datenbank nicht geeignet sind, die Ausbreitung im Untersuchungsgebiet zu reproduzieren. Deshalb wurden sie standortspezifisch angepasst.

Der Kationenaustausch kann bei Annahme einer vollständigen Reversibilität der Sorption mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden. Für den Austausch von Natrium und Kalzium ergibt sich beispielsweise:

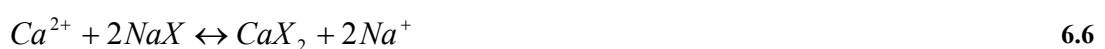
$$Na^+ + 0.5CaX_2 \leftrightarrow NaX + 0.5Ca^{2+}$$

$$K_{Na/Ca} = \frac{[NaX][Ca^{2+}]^{0.5}}{[CaX_2]^{0.5}[Na^+]} = \frac{\beta_{Na}[Ca^{2+}]^{0.5}}{\beta_{Ca}^{0.5}[Na^+]} \quad 6.5$$

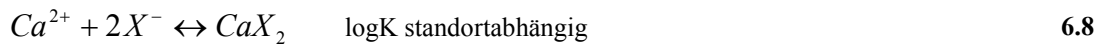
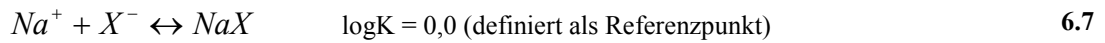
mit	X	-	Austauscher
	K	-	Selektivitätskoeffizient
	$\beta$	-	Äquivalent-Fraktion (Summe aller $\beta = 1$ )
	[ ]	-	Speziesaktivität

Die Verwendung der Äquivalent-Fractionen der austauschbaren Kationen in Gl. 6.5 folgt der Schreibweise der Gaines-Thomas-Konvention (*Gaines & Thomas, 1953*). Diese wird im Folgenden auch in PHREEQC verwendet. Die Verwendung der Mol-Fraktion würde der Vanselow-Konvention entsprechen (*Vanselow, 1932*). Weitere Schreibweisen und ihre Auswirkungen auf die Austauscherzusammensetzung sind in *Appelo & Postma (2005)* beschrieben.

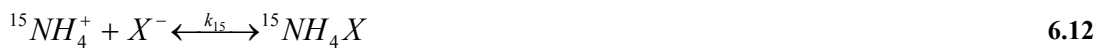
In PHREEQC werden die jeweiligen Austauschreaktionen in Halbreaktionen aufgeteilt. Für das Ca/Na-Beispiel ergeben sich so aus der Reaktion



die zwei Halbreaktionen



Neben Na und Ca wurden Mg, K, Fe(II) und die beiden Stickstoff-Isotopenspezies von Ammonium  $^{15}NH_4$  und  $^{14}NH_4$  berücksichtigt (Gl. 6.9 bis 6.13).



Die Berechnung der standortspezifischen Selektivitätskoeffizienten ( $\log K$ ) erfolgt auf der Grundlage einer Sedimentprobe und der zugehörigen GW-Analyse der Messstelle FRI0396M (*FUGRO, 2000*) nach folgendem Schema:

1. Aus der mengenmäßigen Verteilung der sorbierten Ionen auf dem Austauscher (Tab. 11) lässt sich jeweils der Werte für die Äquivalent-Fraktion  $\beta$  aus der Massenbilanz berechnen (Gl. 6.14). Die Berechnung der beiden sorbierten  $NH_4$ -Isotopenspezies aus dem gesamten sorbierten  $NH_4$  ist separat weiter unten beschrieben.

$$\beta_{Ca} + \beta_{Mg} + \beta_{Na} + \beta_K + \beta_{Fe} + \beta_{^{15}NH_4} + \beta_{^{14}NH_4} = 1 \quad 6.14$$

2. Aus der Äquivalent-Fraktion und den zur Sedimentprobe zugehörigen gemessenen Konzentrationen der Ionen im GW (Tab. 10) wird für jedes Ion I ( $I = Ca, Mg, K, Fe, ^{15}NH_4^+, ^{14}NH_4^+$ ) der Selektivitätskoeffizient  $K_{Na/I}$  berechnet (Gl. 6.5).
3. Der Logarithmus der einzelnen Selektivitätskoeffizienten ( $\log K_i$ ) wird in die zu modifizierende PHREEQC-Datenbank übertragen.
4. Mit einer entsprechenden Eingabedatei wird aus der Zusammensetzung der zur Sedimentanalyse gehörigen Wasserzusammensetzung mit der modifizierten PHREEQC-Datenbank die neue Austauscherbelegung berechnet, gleichzeitig die Wasserzusammensetzung equilibriert (siehe Anhang A. 23). In der Eingabedatei ist die KAK vorgegeben. Da im gesamten Aquifer Kalzit und Eisen(hydr)oxid nachgewiesen wurden, erfolgt eine Equilibrierung mit den Mineralphasen Calcit und amorphes Eisenhydroxid ( $Fe(OH)_3(a)$ ).
5. Die gesamte Prozedur ist ein iterativer Prozess. Deshalb findet jetzt eine Neuberechnung der Selektivitätskoeffizienten nach Punkt 2. bis 6 statt, allerdings jetzt mit den in PHREEQC berechneten Aktivitäten anstatt der gemessenen Konzentrationen der gelösten Ionen. Die Iteration ist beendet, wenn sich die Selektivitätskoeffizienten nicht mehr signifikant ändern (3 bis 4 Iterationen).

Tab. 10: Zusammensetzung der GW-Probe aus Messstelle FRI0396M

Parameter	Konzentration [mol/l] <sup>(a)</sup>
HCO <sub>3</sub>	4.315·10 <sup>-3</sup>
Ca	3.128·10 <sup>-3</sup>
Cl	1.157·10 <sup>-3</sup>
<sup>14</sup> NH <sub>4</sub>	1.499·10 <sup>-3</sup>
<sup>15</sup> NH <sub>4</sub>	5.582·10 <sup>-6</sup>
Fe	6.037·10 <sup>-5</sup>
K	3.739·10 <sup>-4</sup>
Mg	4.202·10 <sup>-4</sup>
Mn	3.696·10 <sup>-5</sup>
NO <sub>2</sub>	0
NO <sub>3</sub>	0
Na	8.798·10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub>	1.792·10 <sup>-3</sup>
pH	7,22

<sup>(a)</sup> Ausnahme pH-Wert [-]

Tab. 11: Ergebnisse der Modifizierung der PHREEQC-Datenbank zur Verwendung der standortspezifischen Selektivitätskoeffizienten

Parameter	gemessene Austauscherbelegung der Sedimentprobe aus Messstelle FRI0396M (nach <i>FUGRO, 2000</i> ) [mol(eq)/l]	berechnete Austauscherbelegung mit modifizierten Selektivitäts- koeffizienten [mol(eq)/l]	Differenz zwischen gemessener und berechneter Austauscherbelegung [%]	berechnete Austauscherbelegung mit Selektivitätskoeffizienten aus der originalen PHREEQC-Datenbank [mol(eq)/l]	Differenz zwischen Austauscherbelegung mit modifizierter und originaler PHREEQC- Datenbank [%]
X <sub>ca</sub>	3.21E-03	2.94E-03	-4	3.43E-03	-8
X <sub>mg</sub>	3.31E-04	3.02E-04	-5	2.91E-04	2
X <sub>k</sub>	2.08E-04	2.31E-04	5	1.20E-04	32
X <sub>na</sub>	9.71E-04	9.96E-04	1	5.14E-05	90
X <sub>schwer</sub> <sup>(a)</sup>	9.69E-06	1.05E-05	4	2.84E-04 <sup>(c)</sup>	82
X <sub>leicht</sub> <sup>(b)</sup>	2.60E-03	2.82E-03	4		
X <sub>fe</sub>	3.00E-04	3.16E-04	3	3.58E-06	98

<sup>(a)</sup>(b) "schwer" und "leicht" sind Synonyme für die neu in die PHREEQC-Datenbank eingeführten Spezies <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und <sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.<sup>(c)</sup> Wert für Gesamt-Ammonium, weil die isotopisch verschiedenen Ammoniumspezies in der Originaldatenbank nicht definiert sind.

Die Ergebnisse der Modifizierung sind in Tab. 11 dargestellt. Die Abweichungen der mit den standortangepassten Selektivitätskoeffizienten berechneten Austauscherbelegungen von den gemessenen Austauscherbelegungen beträgt maximal ±5%. Unter Berücksichtigung möglicher Messfehler und dass nur eine Sedimentanalyse untersucht wurde, kann diese Abweichung als vernachlässigbar angesehen werden. Dass eine Anpassung der Selektivitätskoeffizienten sinnvoll ist, zeigt der Vergleich der modifizierten Selektivitätskoeffizienten mit denen der originalen PHREEQC-Datenbank. Zwar sind die Abweichungen bei Ca und Mg relativ gering, allerdings wird die Austauscherbelegung bei K, Na, NH<sub>4</sub> und Fe bei Verwendung der originalen Koeffizienten stark unterschätzt.

#### 6.4.2.1.2 Einbau von $^{15}\text{NH}_4$ , $^{14}\text{NH}_4$ , $^{15}\text{NH}_4\text{X}$ und $^{14}\text{NH}_4\text{X}$ in die PHREEQC-Datenbank

Die beiden gelösten Isotopenspezies von Ammonium ( $^{15}\text{NH}_4^+$ ,  $^{14}\text{NH}_4^+$ ) und die assoziierten Austausch-Spezies ( $^{15}\text{NH}_4\text{X}$ ,  $^{14}\text{NH}_4\text{X}$ ) wurden neu in die PHREEQC-Datenbank integriert:

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Schwer.....Schwer+.....0.0.....Schwer.....15.0067.....#15NH4
Leicht.....Leicht+.....0.0.....Leicht.....14.0067.....#14NH4
$
SOLUTION_SPECIES
$
Schwer+..Schwer+
.....log_k.....0.0
$
Leicht+..Leicht+
.....log_k.....0.0
$
EXCHANGE_SPECIES
$
Schwer++X-..SchwerX
log_k.....0.194324.....#fuer.epsilon=+1%,0.198625.fuer.epsilon=+11%
-gamma.....2.5.....0.0
delta_h..-2.4.....#Laudelout.et.al.,1968
$
Leicht++X-..LeichtX
log_k.....0.19399.....#fuer.epsilon=+1%,0.193974.fuer.epsilon=+11%
-gamma.....2.5.....0.0
delta_h..-2.4.....#Laudelout.et.al.,1968
```

Die Debye-Hückel-Parameter ("gamma")<sup>12</sup> und die Standard-Enthalpie ("delta\_h") bei der Definition der "EXCHANGE SPECIES" sind identisch mit der ursprünglichen Definition von Gesamt-Ammonium.

Um die Austausch-Selektivitätskoeffizienten der Ammonium-Isotopenspezies berechnen zu können, musste zuerst die Konzentration der gelösten Isotopenspezies berechnet werden. Die Sedimentprobe, die bezüglich der Kationenaustauscher-Belegung untersucht wurde, stammt aus dem anaeroben Bereich der Ammoniumfahne. Dort wurde für das gelöste Ammonium ein mittlerer Wert von  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4) = 12,5\text{‰}$  gemessen (siehe Kap. 4.2.1). Durch Umformung der Gl. 2.14 lässt sich daraus das Verhältnis  $(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Probe}}$  berechnen (Gl. 6.15).

$$\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}\right)_{\text{Probe}} = \left(\left(\frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{Probe}}}{1000}\right) + 1\right) \times \left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}\right)_{\text{Referenz}} \quad 6.15$$

<sup>12</sup> Die Debye-Hückel-Gleichung (Debye & Hückel, 1923) dient der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten (Beschreibung z.B. in Appelo & Postma, 2005)

Da die Gesamtkonzentration von gelöstem Ammonium ( $c_{N(NH_4)}$ ) bekannt ist, lassen sich aus Gleichung 6.16 die Gleichungen 6.17 und 6.18 herleiten und die Konzentrationen von  $^{15}NH_4$  und  $^{14}NH_4$  in Lösung berechnen.

$$c_{N(NH_4)} = {}^{15}N + {}^{14}N \quad 6.16$$

$${}^{15}N = \frac{c_{N(NH_4)}}{1 + \left( \frac{{}^{14}N}{{}^{15}N} \right)_{Probe}} \quad 6.17$$

$${}^{14}N = c_{N(NH_4)} \times \frac{\left( \frac{{}^{14}N}{{}^{15}N} \right)_{Probe}}{1 + \left( \frac{{}^{14}N}{{}^{15}N} \right)_{Probe}} \quad 6.18$$

Bei der Ammoniumadsorption findet eine Anreicherung von  $^{15}N$  in der sorbierten Ammoniumfraktion statt. Der Anreicherungsfaktor  $\varepsilon_{N(NH_4)}$  liegt zwischen +1‰ bzw. +11‰ ( $\alpha_{N(NH_4)} = 1,001$  bzw. 1,011). Analog der Berechnung für die Isotopenverteilung in Lösung kann nun die Isotopenverteilung am Austauscher berechnet werden. Die Bezugsgröße ist jetzt allerdings nicht der Luftstickstoff, sondern der Stickstoff des gelösten Ammoniums. Somit ergibt sich in Analogie zu Gleichung 6.15

$$\left( \frac{{}^{15}N}{{}^{14}N} \right)_{sorbit} = \left( \left( \frac{\delta^{15}N_{sorbit}}{1000} \right) + 1 \right) \times \left( \frac{{}^{15}N}{{}^{14}N} \right)_{gelöst} \quad 6.19$$

$\delta^{15}N_{sorbit}$  entspricht dem Anreicherungsfaktor  $\varepsilon_{N(NH_4)}$ . Da die Gesamtmenge an sorbiertem Ammonium bekannt ist, lässt sich in Analogie zu den Gleichungen 6.17 und 6.18 die Konzentrationen von  $^{15}NH_4X$  und  $^{14}NH_4X$  berechnen (Gl. 6.20, 6.21)

$${}^{15}N_{sorbit} = \frac{c_{N(NH_4)sorbit}}{1 + \left( \frac{{}^{14}N}{{}^{15}N} \right)_{sorbit}} \quad 6.20$$

$${}^{14}N_{sorbit} = c_{N(NH_4)sorbit} \times \frac{\left( \frac{{}^{14}N}{{}^{15}N} \right)_{sorbit}}{1 + \left( \frac{{}^{14}N}{{}^{15}N} \right)_{sorbit}} \quad 6.21$$

Mit der ermittelten Konzentration von  $^{15}NH_4X$  und  $^{14}NH_4X$  können nun die Austausch-Selektivitätskoeffizienten nach obigem Schema berechnet werden.

Da der Sorptions-Anreicherungsfaktor in der Literatur in einer relativ großen Spannbreite angegeben ist ( $+1‰ < \varepsilon_{N(NH_4)} < +11‰$ ), wurden zwei Szenarien bezüglich der Isotopenfraktionierung durch Sorption modelliert, ein Szenario mit dem minimalen und ein Szenario mit dem maximalen  $\varepsilon_{N(NH_4)}$ . Entsprechend mussten die Austausch-Selektivitätskoeffizienten für beide Szenarien angepasst werden (Tab. 12).

Der Kationenaustausch wurde als lokale Gleichgewichtsreaktion berücksichtigt. Selbst bei einer maximalen Fließgeschwindigkeit von ca. 0,32 m/d nahe der Brunnenfassungen<sup>13</sup> und einer Modell-Zelllänge in Fließrichtung von 50 m sowie einer Reaktions-Halbwertszeit von Sekunden bis Stunden (*Langmuir, 1997*) ist die Damköhler-Zahl sehr groß ( $Da > 2500$ , siehe Gl. 6.22), was die Annahme eines lokalen Gleichgewichts erlaubt ( $Da \gg 1$ , *Bahr & Rubin, 1987*).

$$Da = \frac{k_r \Delta x}{v} \quad 6.22$$

mit	Da	-	Damköhler-Zahl
	$k_r$	-	Reaktionsrate der betreffenden Komponente
	$\Delta x$	-	räumliche Auflösung des Modells
	$v$	-	effektive Geschwindigkeit der betreffenden Komponente

---

<sup>13</sup> Berechnungsgrundlage ist ein mittleres GW-Gefälle zwischen Messstelle B26/75OP im Anstrom und Fr54 innerhalb der Brunnenfassungen der A-Galerie von 0,75 m auf 500 m Entfernung, ein mittlerer  $k_f$  von 40 m/d und eine effektive Porosität von 0,2.

Tab. 12: Standortspezifisches Reaktionsmodul

Nicht-Redox-Komponenten	Komplex	
Ca		
Cl	Cl <sup>-</sup> , FeCl <sup>+</sup> , FeCl <sup>2+</sup> , FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , FeCl <sub>3</sub>	
<sup>15</sup> NH <sub>4</sub>	Schwer <sup>+</sup>	
<sup>14</sup> NH <sub>4</sub>	Leicht <sup>+</sup>	
K	K <sup>+</sup> , KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , KOH	
Mg	Mg <sup>2+</sup> , MgSO <sub>4</sub> (aq), MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , MgCO <sub>3</sub> (aq), MgOH <sup>+</sup>	
Na	Na <sup>+</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NaHCO <sub>3</sub> , NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NaOH	
pH <sup>(a)</sup>	H <sup>+</sup>	
Redox-Komponenten	Komplex	
O(0)	O <sub>2</sub> (aq)	
N(5)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
N(3)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
N(0)	N <sub>2</sub> (aq)	
S(6)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CaSO <sub>4</sub> (aq), MgSO <sub>4</sub> (aq), FeSO <sub>4</sub> (aq), NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnSO <sub>4</sub> (aq), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , FeHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	
S(-2)	HS <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S(aq), Fe(HS) <sub>2</sub> (aq), Fe(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Fe(2)	Fe <sup>2+</sup> , FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , FeSO <sub>4</sub> (aq), FeCO <sub>3</sub> (aq), FeCl <sup>+</sup> , FeOH <sup>+</sup> , FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
Fe(3)	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> (aq), Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeOH <sup>2+</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , FeCl <sup>2+</sup> , Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> , FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> , FeHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> , FeCl <sub>3</sub> (aq)	
Mn(2)	Mn <sup>2+</sup> , MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , MnSO <sub>4</sub> (aq), MnCO <sub>3</sub> (aq), MnCl <sup>+</sup> , MnOH <sup>+</sup> , MnCl <sub>2</sub> (aq), MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	
Mn(3)	Mn <sup>3+</sup>	
C(4)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub> (aq), CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CaCO <sub>3</sub> (aq), CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MnCO <sub>3</sub> (aq), NaHCO <sub>3</sub> (aq), FeCO <sub>3</sub> (aq), MgCO <sub>3</sub> (aq), NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Pe <sup>(b)</sup>	e <sup>-</sup>	
Austauscherkomponenten	Reaktion	logK
Na-X	Na <sup>+</sup> + X <sup>-</sup> ↔ NaX	0.0 <sup>(c)</sup>
K-X	K <sup>+</sup> + X <sup>-</sup> ↔ KX	-0.2987 <sup>(d)</sup>
Ca-X	Ca <sup>2+</sup> + 2X <sup>-</sup> ↔ CaX <sub>2</sub>	-2.1255 <sup>(d)</sup>
Mg_X	Mg <sup>2+</sup> + 2X <sup>-</sup> ↔ MgX <sub>2</sub>	-2.2415 <sup>(d)</sup>
Fe-X	Fe <sup>2+</sup> + 2X <sup>-</sup> ↔ FeX <sub>2</sub>	-1.3492 <sup>(d)</sup>
Schwer-X ( <sup>15</sup> NH <sub>4</sub> -X)	Schwer <sup>+</sup> + X <sup>-</sup> ↔ SchwerX	0.194324/0.198625 <sup>(d),(e)</sup>
Leicht_X ( <sup>14</sup> NH <sub>4</sub> -X)	Leicht <sup>+</sup> + X <sup>-</sup> ↔ LeichtX	0.193990/0.193974 <sup>(d),(e)</sup>
Mineralgleichgewichte	Reaktion	log K
Kalzit	CaCO <sub>3</sub> ↔ Ca <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-8,48
Fe(OH)3(a)	Fe(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> ↔ Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	-4,891

<sup>(a)</sup> berechnet durch PHT3D basierend auf lokaler Ladungsbilanz<sup>(b)</sup> berechnet durch PHT3D basierend auf lokalem Redoxzustand<sup>(c)</sup> definiert als Referenzpunkt<sup>(d)</sup> berechnet aus Sedimentanalyse (FUGRO, 2000)<sup>(e)</sup> unterschiedliche Werte in Abhängigkeit vom angenommenen Sorptions-Fraktionierungsfaktor  $\alpha_{\text{N}(\text{NH}_4)} = (1,001 \text{ bzw. } 1,011)$



#### 6.4.2.1.3 Relationen zwischen den Stickstoffspezies

Entsprechend des beobachteten Redox-Ungleichgewichts zwischen Nitrat und Ammonium, das sich einem Nebeneinander von Ammonium und Nitrat zeigt, wurden zwei unabhängige Stickstoffsysteeme in die PHREEQC-Datenbank eingeführt (siehe auch *Haerens, 2002*), ein System mit den beiden Ammonium-Isotopenspezies "Schwer" und "Leicht" als Komponenten und ein System mit Nitrat. Auf diese Weise ist eine Transformation von Ammonium zu Nitrat nur durch die kinetisch kontrollierte Nitrifikation möglich. Die Transformation von Nitrat zu Nitrit und Stickstoff ist durch ein thermodynamisches Gleichgewicht kontrolliert. Zwar existieren Hinweise für eine Reaktion von Nitrat zu Ammonium durch DNRA (siehe Kap. 4.2.2), da sich der Prozess aber nicht nachweisen lässt, wurde er im Modell nicht berücksichtigt.

#### 6.4.2.1.4 Gleichgewichts-Mineralphasen

In den Sedimentanalysen im Untersuchungsgebiet wurden hohe Gehalte an Kalzit und schwach bis mittel kristallisiertem Eisen und Mangan gemessen (*FUGRO, 2000*). In welchen Mineralmodifikationen Eisen und Mangan vorliegen, ist aber nicht untersucht worden. PHREEQC-Untersuchungen zu Sättigungsverhältnissen in den GW-Proben haben gezeigt, dass fast ausschließlich eine Übersättigung an Kalzit, amorphem Eisen(hydr)oxid, Goethit, Hämatit, Manganit und Pyrolusit vorliegt. Eine Ausnahme bilden die oberflächennahen Messstellen B16/80OP, B5/80OP am Südrand und der Messstelle SGM-GWS2 am Westrand des Rieselfeldes, wo eine Kalzit-Untersättigung besteht (Abb. 27).

#### 6.4.2.2 Anfangsbedingungen

Für die initiale GW-Zusammensetzung im Jahr 1906 wurden im gesamten Modellgebiet die hydrogeochemischen Verhältnisse an Messstelle B107/88OP im Jahr 1998 vorgegeben. Dabei wird angenommen, dass diese Verhältnisse schon 1906 geherrscht haben.

Vor der Implementierung in PHT3D wurde die Probe in PHREEQC equilibriert und bezüglich der Ladungsbilanz ausgeglichen. Die Equilibrierung erfolgte im Gleichgewicht mit den Mineralphasen Kalzit und amorphes Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ ). Das geringe Ladungsungleichgewicht (Bilanzfehler 4,26%) wurde durch Zugabe von Chlorid ausgeglichen. Für die initiale Austauschereigenschaften wurde ein Gleichgewicht mit dem GW angenommen und eine KAK von 14 meq/kgTS vorgegeben (gemessene Schwankungsbreite 1,3-16,7 meq/kgTS in *FUGRO, 2000*). Es wurden die standortspezifischen Austausch-Selektivitätskoeffizienten verwendet.

Die Isotopie des gelösten Ammoniums im unbelasteten GW ist aufgrund der geringen Konzentration nicht messbar. Auf der Grundlage der im Folgenden diskutierten Annahmen wurde sie mit  $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$  festgelegt. Die Isotopensignatur von niederschlagsbürtigem Ammonium-Stickstoff liegt innerhalb einer Spannbreite  $-10\text{‰} \leq \delta^{15}\text{N} \leq +4\text{‰}$  mit einem Mittelwert =  $-3\text{‰}$ , Ammonium-Stickstoff aus natürlichen und gedüngten Böden hat eine Spannbreite  $-2\text{‰} \leq \delta^{15}\text{N} \leq +14\text{‰}$  mit einem Mittelwert =  $+4\text{‰}$  (*Kendall, 1998*). Da nicht bekannt ist, wie hoch der jeweilige Anteil am Gesamt-Ammonium-Stickstoff ist, wurde ein Verhältnis von 1:1 von niederschlagsbürtigem und von Bodenstickstoff im gesamten Modellgebiet angenommen. Daraus resultierend wurde die initiale Signatur  $\delta^{15}\text{N}$  auf  $0\text{‰}$  gesetzt.

Die gemessenen und equilibrierten initialen Konzentrationen sind in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Gemessene und equilibrierte Anfangskonzentrationen der gelösten Komponenten, initiale Austauscher- und initiale Mineralzusammensetzung

Gelöste Komponenten, austauschbare Ionen, Festphasen	Hintergrundzusammensetzung [mol·l <sup>-1</sup> ] <sup>(a)</sup>	Equilibrierte initiale Zusammensetzung [mol·l <sup>-1</sup> ] <sup>(a)</sup>
<sup>14</sup> NH <sub>4</sub>	1.423·10 <sup>-5</sup>	1.4441128·10 <sup>-5</sup>
<sup>15</sup> NH <sub>4</sub>	5.297·10 <sup>-8</sup>	5.3764·10 <sup>-8</sup>
C(4)	4.755·10 <sup>-3(b)</sup>	4.880·10 <sup>-3</sup>
C(-4)	n.g.	0
Ca	1.922·10 <sup>-3</sup>	1.997·10 <sup>-3</sup>
Cl	4.513·10 <sup>-4</sup>	5.047·10 <sup>-4</sup>
Fe(2)	2.866·10 <sup>-5(c)</sup>	2.632·10 <sup>-5</sup>
Fe(3)	n.g.	4.102·10 <sup>-9</sup>
K	5.373·10 <sup>-5</sup>	5.443·10 <sup>-5</sup>
Mg	3.374·10 <sup>-4</sup>	3.467·10 <sup>-4</sup>
Mn(2)	3.642·10 <sup>-6(d)</sup>	3.856·10 <sup>-6</sup>
Mn(3)	n.g.	1.601·10 <sup>-31</sup>
N(3)	0	0
N(5)	7.143·10 <sup>-6</sup>	0
N(0)	≤NWG	7.143·10 <sup>-6</sup>
Na	5.657·10 <sup>-4</sup>	5.739·10 <sup>-4</sup>
O(0)	0	0
S(-2)	0	0
S(6)	2.499·10 <sup>-4</sup>	2.499·10 <sup>-4</sup>
pH	7.29	7.354
pe	n.g.	1.090
CaX <sub>2</sub>	n.g.	1.047·10 <sup>-2(g)</sup>
KX	n.g.	2.148·10 <sup>-4(g)</sup>
MgX <sub>2</sub>	n.g.	1.381·10 <sup>-3(g)</sup>
<sup>14</sup> NH <sub>4</sub> X	n.g.	1.710·10 <sup>-4(g, h)</sup>
<sup>15</sup> NH <sub>4</sub> X	n.g.	6.370·10 <sup>-7(g, h)</sup>
NaX	n.g.	4.101·10 <sup>-3(g)</sup>
FeX <sub>2</sub>	n.g.	7.355·10 <sup>-4(g)</sup>
Kalzit	1.0 <sup>(e)</sup>	1.0 <sup>(e)</sup>
Fe(OH)3(a)	2.0·10 <sup>-2(f)</sup>	2.0·10 <sup>-2(f)</sup>
DOC	1.7·10 <sup>-4</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup>

<sup>(a)</sup> mit Ausnahme von pH

<sup>(b)</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

<sup>(c)</sup> gemessenes gelöstes Gesamteisen

<sup>(d)</sup> gemessenes gelöstes Gesamtmangan

<sup>(e)</sup> entspricht einem maximal gemessenen Gehalt von 6% (*FUGRO, 2000*)

<sup>(f)</sup> entspricht einem gemessenen Gehalt an leicht bis mäßig reduzierbarem Eisen von 500 mg/l

<sup>(g)</sup> berechnet auf der Grundlage einer KAK = 0,03 mol·l<sup>-1</sup> (= 11 meq/kgTS bei einer Trockendichte = 2,6 kg·dm<sup>-3</sup> und einer n<sub>eff</sub> = 0,22 bzw. KAK = 13 meq/kgTS bei einer n<sub>eff</sub> = 0,22). n<sub>eff</sub> wurde durch Kalibrierung ermittelt

<sup>(h)</sup> berechnet aus einer Ammonium-Isotopensignatur δ<sup>15</sup>N = 0‰ (Überlegungen dazu siehe Text)

#### 6.4.2.3 Randbedingungen

Die Festkonzentrations-Randbedingungen an den nördlichen und südlichen Randzellen wurden entsprechend der Hintergrundkonzentration für alle gelösten Komponenten definiert (Tab. 13).

Die Niederschlagsrandbedingung an den obersten aktiven Zellen wurde ebenfalls für alle gelösten Komponenten definiert (Tab. 14). Dazu wurde die chemische Analyse einer Niederschlagsprobe vom Stechlinsee (MDP4OP) vom 02.10.2002 verwendet. Mit PHREEQC erfolgte die Berechnung der durch die Verdunstung verursachten Konzentrationsanreicherung in der Probe unter der Annahme, dass alle Ionen im restlichen Wasser verbleiben (siehe Anhang A. 24). Anschließend wurde die Probe mit Kohlendioxid und Sauerstoff entsprechend ihres Partialdruckes in Luft von 0,033 bzw. 20,950% equilibriert.

Die Definition der Festkonzentrations-Randbedingungen auf dem Rieselfeld für die gelösten Komponenten erfolgte für zwei Phasen:

1. Phase der Rieselfeldbeaufschlagung und Klärschlammlagerung im Zeitraum 1906-1990
2. Phase der Freisetzung von Stickstoffspezies von der Feststoffmatrix im Zeitraum 1991-heute

Die Zusammensetzung des verrieselten Abwassers ist nur wenig dokumentiert (*BWB, 1992*). Deshalb wurde ein Modellabwasser zusammengestellt und equilibriert (Tab. 14). Die gelösten Komponenten, von denen keine gemessenen Werte aus dem Rieselfeldwasser vorhanden und die redoxunabhängig sind, wurden auf der Grundlage einer mittleren Klarwasser-Zusammensetzung am Klärwerksableiter der Kläranlage Münchehofe zwischen 1995-2006, also entsprechend der Verfügbarkeit dieser Daten, festgelegt. Redox- und pH-abhängige Parameter wurden einer Zusammenstellung der Parameter in häuslichen Abwässern in *Henze et al. (1995)* entnommen. Der Eintrag von OM in den Aquifer wurde nicht berücksichtigt.

Der Zeitraum nach der Rieselfeldbewirtschaftung ist geprägt durch eine massive Freisetzung der beiden Stickstoffspezies Ammonium und Nitrat sowie von DOC aus der Feststoffmatrix (siehe Kap. 5.2.1). Im Modell wurden diese Freisetzungsprozesse nicht explizit berücksichtigt, d.h. die Desorption von Ammonium vom rieselfeldbürtigen OM und die Freisetzung von Ammonium durch die OM-Mineralisation sowie die nachfolgende Nitrifikation und die DOC-Einlösung aus OM sind nicht in das Modell integriert. Vielmehr wurde ein Eintrag von Nitrat und DOC als Randbedingung definiert und an die natürliche, niederschlagsbürtige GWN gekoppelt. Die Konzentration der restlichen gelösten Parameter ist entsprechend der schon beschriebenen Niederschlagsrandbedingung definiert. Die Ammoniumfreisetzung ist im Modell ausschließlich an die geogene KAK gekoppelt. Da die Redoxprozesse unter dem Rieselfeld nicht im Modell integriert sind, werden entsprechend assoziierte Prozesse wie Protonenfreisetzung und daraus resultierende Kalzitlösung in diesem Bereich auch nicht berücksichtigt.

Tab. 14: Equilibrierte Konzentrationen der gelösten Komponenten des verrieselten Abwassers von 1906-1990 und des Sickerwassers nach der Rieselfeldbewirtschaftung

Gelöste Komponenten	Equilibrierte Abwasserzusammensetzung 1906-1990 [mol·l <sup>-1</sup> ] <sup>(a)</sup>	Equilibrierte Sickerwasserzusammensetzung 1991-2005 [mol·l <sup>-1</sup> ] <sup>(a)</sup>
<sup>14</sup> NH <sub>4</sub>	4.9885·10 <sup>-3(b)</sup>	4.3794·10 <sup>-5(c)</sup>
<sup>15</sup> NH <sub>4</sub>	1.8572·10 <sup>-5(b)</sup>	1.6102·10 <sup>-7(c)</sup>
C(4)	2.30·10 <sup>-2(d)</sup>	1.91·10 <sup>-5</sup>
C(-4)	1.22·10 <sup>-9</sup>	0
Ca	3.00·10 <sup>-3</sup>	6.08·10 <sup>-5</sup>
Cl	6.96·10 <sup>-3</sup>	6.25·10 <sup>-5</sup>
Fe(2)	3.55·10 <sup>-5</sup>	3.14·10 <sup>-19</sup>
Fe(3)	5.70·10 <sup>-15</sup>	1.51·10 <sup>-11</sup>
K	7.69·10 <sup>-4</sup>	1.53·10 <sup>-5</sup>
Mg	4.95·10 <sup>-4</sup>	1.25·10 <sup>-5</sup>
Mn(2)	1.42·10 <sup>-5</sup>	1.53·10 <sup>-11</sup>
Mn(3)	0	1.54·10 <sup>-21</sup>
N(3)	0	5.14·10 <sup>-17</sup>
N(5)	0	2.02·10 <sup>-3</sup>
N(0)	0	4.92·10 <sup>-17</sup>
Na	5.23·10 <sup>-3</sup>	1.96·10 <sup>-3</sup>
O(0)	0	5.16·10 <sup>-4</sup>
S(-2)	3.12·10 <sup>-6</sup>	0
S(6)	1.98·10 <sup>-3</sup>	4.35·10 <sup>-5</sup>
pH	6.05	5.53
pe	-1.85	16.40
DOC	4.71·10 <sup>-3(e)</sup>	4.71·10 <sup>-3(e)</sup>

<sup>(a)</sup> mit Ausnahme von pH

<sup>(b)</sup> das Mengenverhältnis von <sup>15</sup>N zu <sup>14</sup>N entspricht der ermittelten mittleren Ammonium-Isotopensignatur δ<sup>15</sup>N = 12,5‰ (siehe Kap. 4.2.1)

<sup>(b)</sup> berechnet aus einer Isotopensignatur δ<sup>15</sup>N = 0‰, diese Annahme erfolgte analog der Überlegungen zu den Anfangsbedingungen (siehe Kap. 6.4.2.2).

<sup>(d)</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

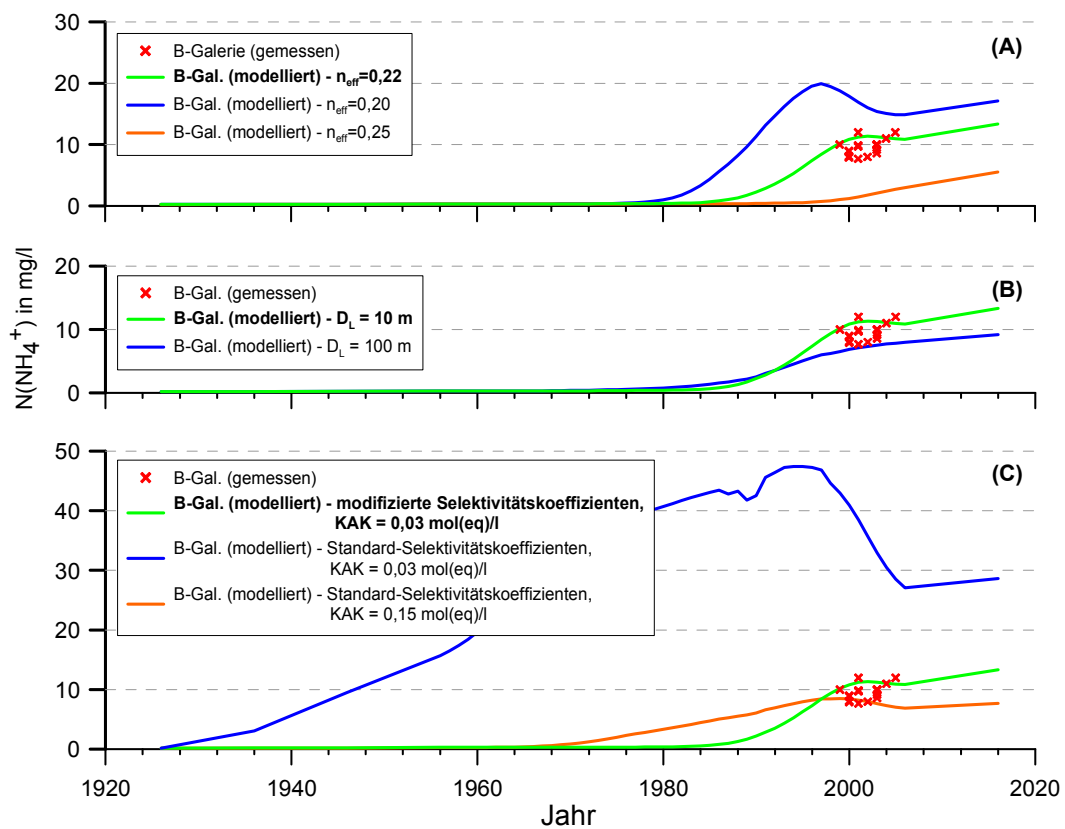
<sup>(e)</sup> entspricht einem maximal gemessenen Gehalt von 56 mg/l (FUGRO, 2000)

#### 6.4.2.4 Kalibrierung

Der kalibrierte Chloridtransport bildete die Basis der reaktiven Modellierung. Die Transportparameter wurden im Verlauf der reaktiven Simulationen weiter justiert.

Die Variation der effektiven Porosität beeinflusst, wie zu erwarten, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ammoniumfahne und dementsprechend die Ankunft der Schadstofffahne an den Brunnen. Wie in Abb. 53A zu sehen, ist die effektive Porosität ein sehr sensibler Parameter. Eine Modifikation um 2 bis 3 vol-% bewirkt eine Verdopplung der Maximalkonzentration am Durchbruch und einen zeitlichen Versatz des Durchbruchs am Brunnen um mehr als 20 Jahre. Die beste Anpassung wurde mit einer effektiven Porosität von 0,22 für "AM-Mitte" und 0,20 für "AM-West" erreicht, was die Ergebnisse der Kalibrierung des Chloridtransports bestätigt.

Durch die Variation der Dispersivität ändert sich der Konzentrationsanstieg mit flacherem Anstieg bei höheren Dispersivitäten und umgekehrt (Abb. 52B). Bei Vorgabe einer longitudinalen Dispersivität von 100 m, was der oberen Grenze der Spannbreite der Chlorid-Transport-Kalibrierung entspricht, erreicht die modellierte Ammoniumkonzentration erst viel später die gemessene Konzentration. Die beste Anpassung gelang unter Verwendung einer longitudinalen Dispersivität von 10 m. Dieser Wert liegt an der unteren Grenze einer Spannbreite von 10 bis über 100 m, die nach *Gelhar et al. (1992)* aus dem empirischen Zusammenhang zwischen der Größe des betrachteten Gebietes und der Dispersivität abgeleitet werden kann. Es ist jedoch anzunehmen, dass durch die engräumige Fluktuation der hydraulischen Durchlässigkeiten im Modell, die auf den Interpolationsprozess bei der Belegung der Modellzellen zurückzuführen ist, eine künstliche makroskopische hydrodynamische Dispersion erzeugt wird, die zusätzlich zur vorgegebenen Dispersion wirksam ist (*Schafmeister, 1999*).



**Abb. 52:** Kalibrierung der effektiven Porosität (A), der longitudinalen Dispersivität (B) und der Ionenaustausch-Selektivitätskoeffizienten (C) im Modell "AM-Mitte" auf der Grundlage der Ammonium-Durchbruchskurve an der B-Galerie. Die Werte, die die beste Anpassung lieferten (fett gedruckt), wurden jeweils bei der Kalibrierung der anderen Parameter vorgegeben.

Die reaktiven Parameter umfassen die KAK und die Austausch-Selektivitätskoeffizienten. Eine Anpassung an die gemessenen Konzentrationen mit der Standard-PHREEQC-Datenbank und dementsprechenden Standard-Selektivitätskoeffizienten ist nur mit einer unrealistisch hohen  $KAK = 0,15$  mol/l (entspricht  $55 \text{ mol(eq)} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) möglich (Abb. 52C). Dieser Wert ist mehr als dreimal so groß wie die anhand von Sedimentanalysen ermittelte maximale KAK. Unter Verwendung der standortangepassten Selektivitätskoeffizienten (Berechnung siehe Kap. 6.4.2.1) konnte eine KAK vorgegeben werden, die innerhalb der gemessenen Spannbreite liegt.

Einen Überblick der kalibrierten Transport- und Reaktionsparameter gibt Tab. 15.

Tab. 15: Kalibrierte Transport- und Reaktionsparameter in den Modellen "AM-Mitte" und "AM-West" und vergleichende Messwerte aus *FUGRO (2000)*.

Parameter	Einheit	"AM-West"	"AM-Mitte"	Messwerte
$n_{\text{eff}}$	[ ]	0,2	0,22	
$D_L$	[m]	10	10	-
KAK	$\text{mol}(\text{eq}) \cdot \text{kg}^{-1} \text{ }^{(a)}$	13 <sup>(b)</sup>	11 <sup>(b)</sup>	0,13 - 16,7

<sup>(a)</sup> Umrechnung in die in PHREEQC verwendete Einheit  $\text{mol}(\text{eq}) \cdot \text{l}^{-1}$  auf der Grundlage einer Sediment-Trockendichte =  $2,6 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (BWB, 2000), Gesamtdichte entsprechend der kalibrierten Porosität =  $2,28 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$  für "AM-West" und  $2,25 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$  für "AM-Mitte"

<sup>(b)</sup> entspricht  $0,03 \text{ mol}(\text{eq}) \cdot \text{l}^{-1}$

## 6.4.3 Ergebnisse und Diskussion

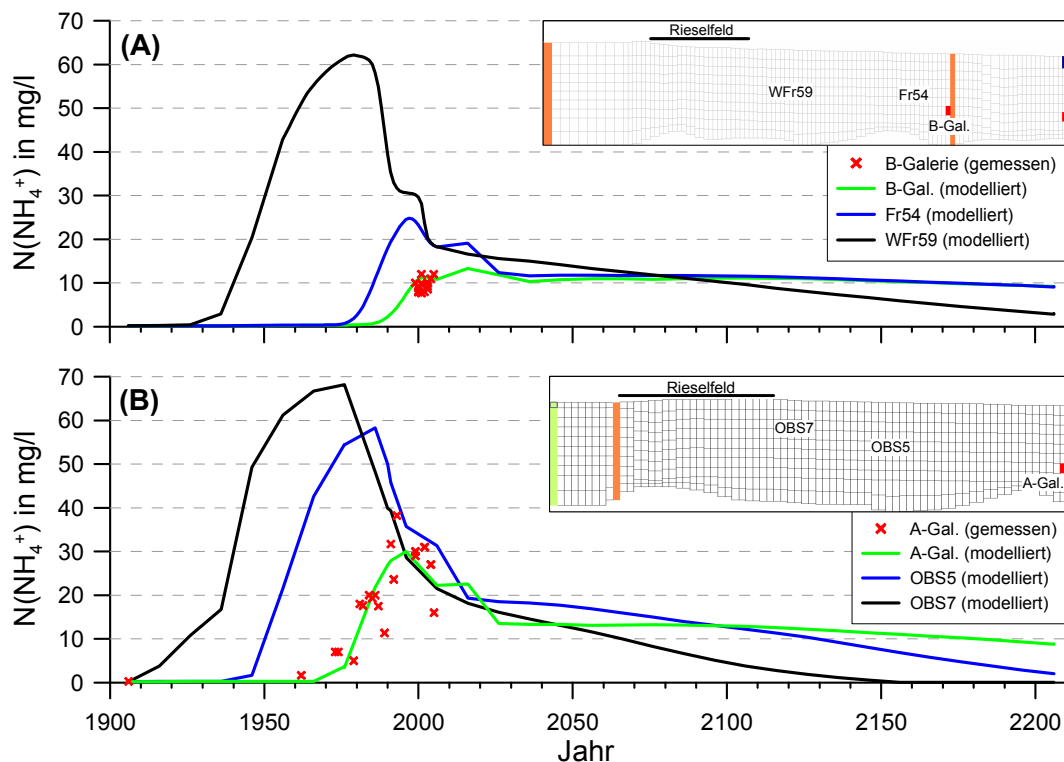
### 6.4.3.1 Ammoniumausbreitung

Die beiden Modelle "AM-Mitte" und "AM-West" zeigen sehr ähnliche simulierte Kurvenverläufe (Abb. 53). Die Konzentrationsverläufe zeigen eine Phase relativ schnellen Konzentrationsanstiegs, nach dem Erreichen des Maximums dann eine Phase relativ schneller Konzentrationsverringern bis auf Werte zwischen 10-20 mgN/l. An diesem Schwellenwert, der mit der Entfernung zur Schadstoffquelle abnimmt, ist eine Tailingphase erreicht, deren Dauer mit der Entfernung von der Schadstoffquelle zunimmt.

Die starke Verringerung der Ammoniumkonzentration nach dem Konzentrationsmaximum ist auf die Beendigung des Eintrags über die Abwasserbeaufschlagung auf dem Rieselfeld Ende der 1970er Jahre zurückzuführen, der im Modell bis 1976 explizit als Strömungs- und Transportrandbedingung vorgegeben wurde. 1990 endet dann auch der Ammoniumeintrag durch die Klärschlamm Lagerung, die im Modell explizit als Transportrandbedingung, nicht aber als Strömungsrandbedingung, vorgegeben wurde, letztere entspricht der natürlichen GWN. Die Ammoniumnachlieferung erfolgt im Modell ab 1991 also nur noch intern durch Freisetzung von sorbiertem Ammonium innerhalb des Aquifers.

Während der beiden ersten Phasen des Kurvenverlaufes herrscht an den jeweiligen Messpunkten eine Ammonium-"Übersättigung" bezüglich der Sorption. Es ist also mehr gelöstes Ammonium im Aquifer vorhanden als verfügbare Austauschplätze. Infolgedessen wird nachströmendes Ammonium nach der Aufsättigung aus der Schadstoffquelle unretardiert weitertransportiert, bis an der Ammoniumfront wieder Austauschplätze zur Verfügung stehen. Letzteres erklärt, warum die Maximalkonzentrationen an gelöstem Ammonium an den Messpunkten stark mit der Entfernung der Messpunkte zur Quelle abnehmen. Dieser Effekt ist auf die permanente Adsorption von Ammonium an der Front zurückzuführen.

Die Tailingphase spiegelt den Prozess der Aquiferreinigung nach Entfernung der Ammoniumquelle wider, der im Modell ausschließlich durch die Freisetzung von Ammonium von den Austauschern gesteuert wird. Die Konzentration an freigesetztem Ammonium ist von der Konzentration an konkurrierenden Kationen beim Ionenaustausch durch nachfließendes GW aus dem Rieselfeldanstrom und der GWN abhängig. Die Dauer der Tailingphase ist abhängig von der KAK bzw. der Konzentration an adsorbiertem Ammonium, der Größe der Ammoniumfahne und der Konzentration der konkurrierenden Kationen.



**Abb. 53: Beste Anpassung der modellierten Ammonium-Durchbruchskurven der beiden Modelle "AM-Mitte" (A) und "AM-West" (B) an die gemessenen Ammoniumkonzentrationen. Die Lage der Messpunkte ist im jeweiligen Modell-Vertikalschnitt dargestellt. Die dargestellten Messwerte sind die jährlichen Mittelwerten der am höchsten belasteten WW-Brunnen der Brunnengalerien A bzw. B. OBS5 und OBS7 sind imaginäre Beobachtungspunkte im Modell.**

Es sei noch einmal darauf verwiesen, dass in der Modellkonzeption zwei Annahmen getroffen wurden, deren Auswirkungen auf das Modellergebnis im Folgenden diskutiert werden:

1. Der Sorptionsprozess von Ammonium im Modell ist vollständig reversibel, das gesamte adsorbierte Ammonium wird wieder desorbiert.
2. Die Ammoniumquelle im Modell existiert nur bis zur Beendigung der Klärschlammagerung 1990.

Aufgrund der ersten Annahme müssen die Flächen unter den modellierten Durchbruchskurven alle gleich groß sein, wenn entsprechend der Modellannahme kein Ammonium dauerhaft fixiert oder abgebaut wird. Vergleicht man beispielsweise die Fläche unter der Durchbruchskurve von Beobachtungspunkt OBS7 mit der Fläche unter der Durchbruchskurve an der A-Galerie (Abb. 53B), und nimmt man an, dass die Konzentration an der A-Galerie auch nach dem Jahr 2200 auf einem konstanten Level von 10 mg/l bleibt, ist mit einer Kontamination<sup>14</sup> bis über das Jahr 2300 hinaus zu rechnen. Da aber eine permanente Konzentrationsverringering nach 2200 wahrscheinlicher ist, dauert die Kontamination entsprechend länger. In der Realität ist die Sorption von Ammonium kein vollständig reversibler Prozess, sondern ein Teil des Ammoniums wird dauerhaft an den Austauschern fixiert (siehe Kap. 2.1). Wenn man einen Anteil an fixiertem Ammonium von 20% am Gesamt-Ammonium annimmt (FUGRO, 2000), und diesen von der Fläche unter der Durchbruchskurve an der A-Galerie abzieht, ist "nur noch" mit einer Kontamination bis ca.

<sup>14</sup> Der Begriff "Kontamination" ist hier definiert als Aquiferbereich mit einer Stoffkonzentration oberhalb des Hintergrundlevels.

2250 zu rechnen. Die erste Annahme führt also zu einer Überschätzung der Kontaminationsdauer im Modell, die aber nachträglich quantifizierbar ist.

Dagegen führt die zweite Annahme zu einer Unterschätzung der Kontaminationsdauer. Wie die hydrochemischen Parameter zeigen (Kap. 3), existiert immer noch eine Ammoniumquelle unterhalb des Rieselfeldes. Diese verursacht noch 18 Jahre nach Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung Ammoniumkonzentrationen bis über 90 mgN/l (siehe Abb. 55). Ursache ist der Anstieg der KAK unterhalb des Rieselfeldes durch Eintrag und Akkumulation von rieselfeldbürtigem OM. Modelltechnisch lässt sich dieser Prozess nicht realisieren, da die KAK über die Vorgabe der Austauschbelegung in den Anfangsbedingungen definiert und damit für den gesamten Modellzeitraum festgelegt wird. In der Konsequenz findet der Beginn der Tailingphase real also später statt als im Modell, was die Kontaminationsdauer real entsprechend verlängert.

Die gute Anpassung der Modell-Durchbruchkurven an die gemessenen Ammoniumkonzentrationen in den Brunnen spiegelt sich so nicht in der modellierten Ammoniumverteilung im Aquifer wider (Abb. 54, Abb. 55). Im Vergleich zu den an den Messstellen gemessenen Ammoniumkonzentrationen ergeben sich einige Diskrepanzen.

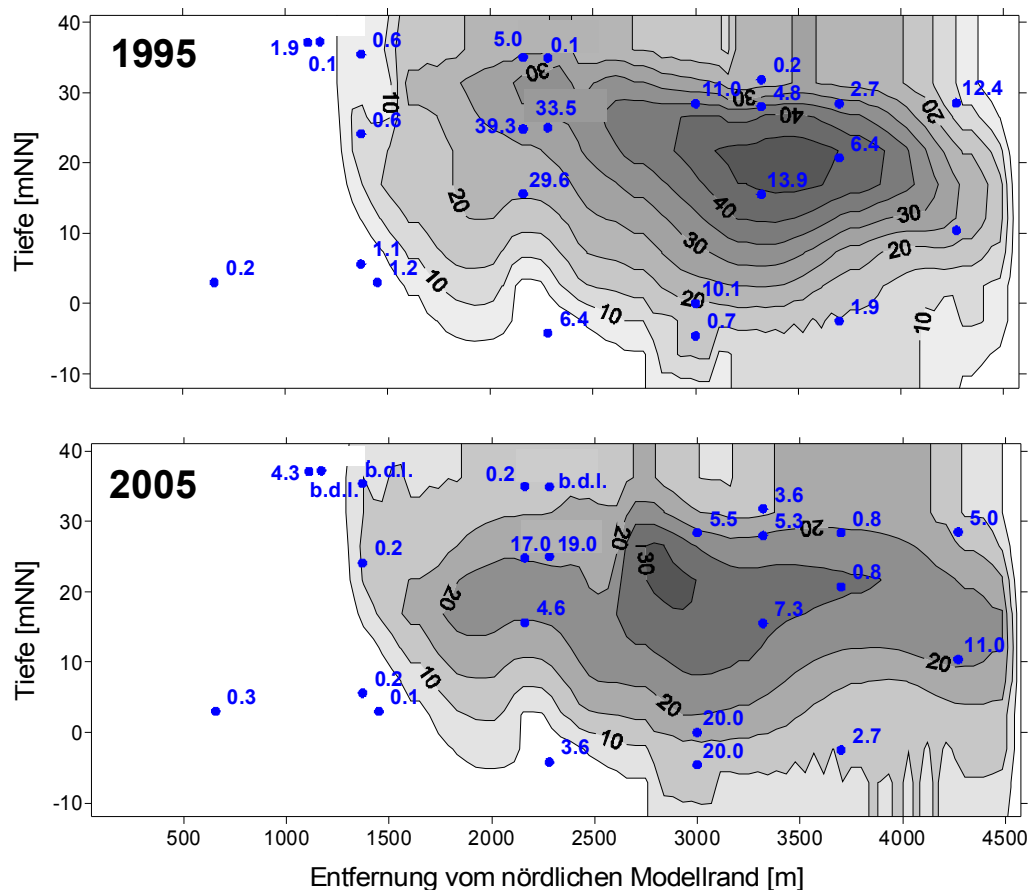
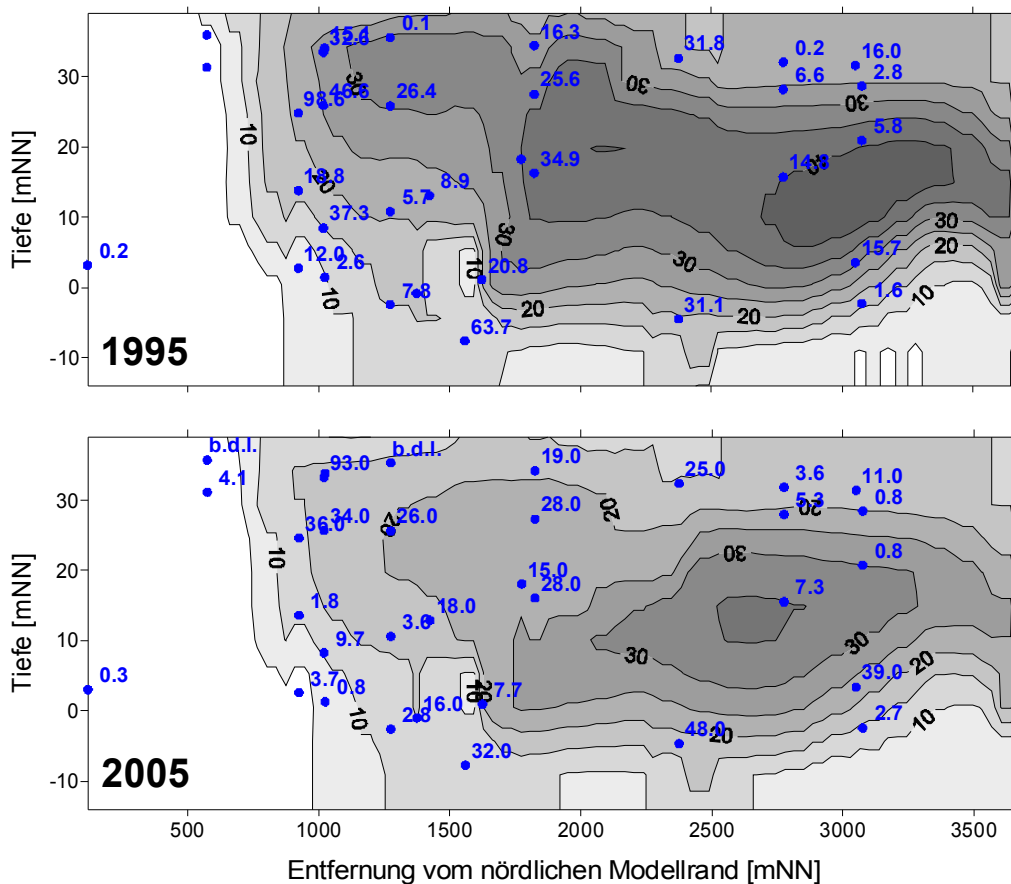


Abb. 54: Isoplots der modellierten Ammonium-Konzentrationsverteilung in Modell "AM-Mitte" für die Jahre 1995 und 2005. Die Modellparameter entsprechen den Angaben in Tab. 15. Die blauen Zahlen sind gemessene Werte.

Die gemessenen Ammoniumkonzentrationen im Aquifer sind räumlich extrem heterogen verteilt. Im Modell hingegen wird eine klassische konzentrische Schadstofffahne abgebildet. Wahrscheinlich ist ein Grund für die Variabilität im Aquifer die Abhängigkeit der KAK von der Korngröße (FUGRO, 2000). Dieser Zusammenhang lässt sich aber im Modell aufgrund



der nicht hoch genug aufgelösten verfügbaren Daten zur hydraulischen Durchlässigkeit sowie des im Vergleich zum Maßstab der geologischen Strukturen zu groben Modellnetzes nicht nachbilden. Allerdings sind die Absolutwerte im Modell, wenn auch nicht lokal übereinstimmend, dann aber zumindest integral mit den gemessenen Werten vergleichbar. Übereinstimmend ist die Ortsfestigkeit, die die modellierte und die reale Ammoniumfahne auszeichnet. Das ist ein Hinweis für die Vergleichbarkeit der modellierten und der realen KAK.



**Abb. 55: Isoplots der modellierten Ammonium-Konzentrationsverteilung in Modell "AM-West" für die Jahre 1995 und 2005. Die Modellparameter entsprechen den Angaben in Tab. 15. Die blauen Zahlen sind gemessene Werte.**

Eine weitere Diskrepanz findet sich oberflächennah unterhalb des Rieselfeldes. In der Realität herrschen dort seit Beendigung der Rieselfeldbewirtschaftung aerobe Verhältnisse, die zu einer sofortigen Nitrifikation des reaktiv verfügbaren, d.h. gelösten Ammoniaks führen (siehe Isotopenuntersuchungen in Kap. 4). Die Konsequenz ist, dass im Modell der Abtransport von Ammonium aus diesem Bereich in Richtung WW-Brunnen überbewertet ist.

Demgegenüber stehen zu geringe modellierte Konzentrationen von Ammonium im Vergleich zu den gemessenen unterhalb der aeroben Zone, die wie oben schon erwähnt, elementar auf die Anreicherung von OM als Sorbent durch das verrieselte Abwasser und den Klärschlamm zurückzuführen ist. Um die Auswirkung der postulierten Erhöhung der KAK unter dem Rieselfeld infolge des Eintrags von OM als ionenaustauschwirksames Material zu testen, wurde in einem Modellszenario die KAK unter dem Rieselfeld im Modell "AM-Mitte" verdoppelt. Das Ergebnis ist in Abb. 56 dargestellt. Die Ammoniumverteilung unterscheidet sich nicht wesentlich vom Ergebnis der Simulation ohne Vorgabe einer räumlich


$$L = 1 + \frac{1}{2} \frac{D^2}{\rho^2} = 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{\rho^2} \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) = 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{\rho^2} \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) = 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{\rho^2} \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right)$$

Multikomponenten-Modell. Effektive Porosität und longitudinale Dispersivität wurden entsprechend der besten Anpassung mit 0,22[-] bzw. 10 m vorgegeben. Zur Lösung der Transportgleichung wurde das TVD-Verfahren verwendet. Als Vergleichskonzentrationen wurden die Messwerte an der A-Galerie verwendet, da diese im Vergleich zu den Werten an der B-Galerie die Zunahme der Konzentration besser darstellen (z. Vgl. siehe Abb. 53). Da das Modell "AM-Mitte" die A-Galerie nicht schneidet, sondern wenige 100 m daneben liegt, wurde als Referenzpunkt für die A-Galerie die Modellzelle gewählt, die in einer Flucht mit der A-Galerie liegt.

Wie Abb. 57 zeigt, ist bei Verwendung des reaktiven Multikomponenten-Ansatzes der mit "AM-Mitte" modellierte Kurvenverlauf mit dem Kurvenverlauf aus "AM-West" vergleichbar. Die Ammoniumkontamination setzt zwar bei "AM-Mitte" etwas später ein und erreicht nicht die Maximalkonzentration. In dem für die Fragestellung relevanten Tailingbereich zeigen aber beide Kurven ein ähnliches Verhalten.

Zur Modellierung der Ammoniumausbreitung mit dem linearen Henry-Ansatz (Gl. 2.6) wurden die experimentell ermittelten Minimal- und Maximalwerte und ein Wert für die "beste" Anpassung verwendet (Abb. 57A). Die ermittelten Kurvenverläufe unterscheiden sich grundsätzlich von denen der reaktiven Modellierung. Der minimale  $k_d$ -Wert von 0,15 liefert einen zu frühen Anstieg der Konzentration, der Durchbruch erfolgt ungefähr zur selben Zeit wie beim reaktiven Modell, allerdings ist die modellierte Konzentration höher. Nach dem Durchbruch erfolgt eine relativ schnelle Konzentrationsverringerung, so dass die Kontamination ca. 2070 aus dem Aquifer entfernt ist. Der maximale  $k_d$ -Wert liefert am Beginn der Kontamination eine Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, dann steigt die Konzentration aber zu langsam an. Nach Überschreiten des Maximums erfolgt dann die Dekontamination des Aquifers bis zum Jahr 2200. Die beste Anpassung liefert ein  $k_d$ -Wert von 0,25. Der Konzentrationsanstieg setzt hier aber zu früh ein. Nach Überschreiten des Maximums erfolgt eine Dekontamination bis zum Jahr 2100. Das Tailing, das den Kurvenverlauf der reaktiven Modellierung kennzeichnet, fehlt beim  $k_d$ -Ansatz völlig. Grundsätzlich ist die Qualität der Kurvenanpassungen nicht befriedigend. Das Szenario mit dem geringsten  $k_d$  würde zwar durch Erhöhung der Porosität eine relativ gute Anpassung liefern, allerdings mit einer unrealistisch hohen effektiven Porosität.

Die Modellierung der Ammoniumausbreitung mit dem Freundlich-Ansatz (Gl. 2.8) wurde mit den Parametern für zwei experimentell ermittelte Sorptionsisothermen durchgeführt (Abb. 57B). Die Anpassungen liefern grundsätzlich bessere Ergebnisse als der Henry-Ansatz. Beim Szenario mit  $k_{Fr} = 1,07 \text{ l/kg}$  und  $n_{Fr} = 0,55$  setzt der Konzentrationsanstieg zu früh ein. Durch die Erhöhung der effektiven Porosität ließe sich mit diesen Parametern eine hinreichende Anpassung erreichen, allerdings ist eine effektive Porosität  $\geq 0,3$  unrealistisch. Die Durchbruchkurven zeigen grundsätzlich ein Tailing, jedoch mit einer deutlich schnelleren Konzentrationsabnahme als bei der reaktiven Modellierung. Auch bei Verwendung des Freundlich-Ansatzes wird also eine kürzere Kontaminationsdauer prognostiziert, was letztlich auf die höhere Maximalkonzentration beim Durchbruch zurückzuführen ist.

Es lässt sich zusammenfassen, dass eine Anpassung der modellierten an die gemessenen Konzentrationen am besten mit dem reaktiven Modell gelingt. Vergleichbar gute Anpassungen unter Verwendung des Sorptionsisothermen-Ansatzes lassen sich nur mit unplausiblen Parametern erreichen. Hinsichtlich der vorliegenden Fragestellung lässt sich feststellen, dass alle Ansätze völlig unterschiedliche Muster bei der Dekontamination zeigen. So wird die Dekontaminationsdauer im Aquifer sowohl beim Henry- als auch beim Freundlich-Ansatz gegenüber dem reaktiven Ansatz unterschätzt. Die Simulation der Ammoniumausbreitung mit dem Henry-Sorptionsansatz bestätigt den in *BWB (2000)* vermuteten verbleibenden Kontaminationszeitraum von max. 80 Jahren. Die Simulation mit dem Freundlich-Ansatz liefert zwar längere Dekontaminationszeiträume, diese sind aber

weitaus kürzer als bei der Simulation mit dem reaktiven Ansatz. Trotz der Einschränkung nicht validierbarer Ergebnisse wird postuliert, dass die Ergebnisse aus der reaktiven Modellierung am belastbarsten sind, da sich die gemessene Ausbreitung der Ammoniumfront im Aquifer besser mit dem mehr mechanistischen reaktiven Ansatz anpassen lässt.

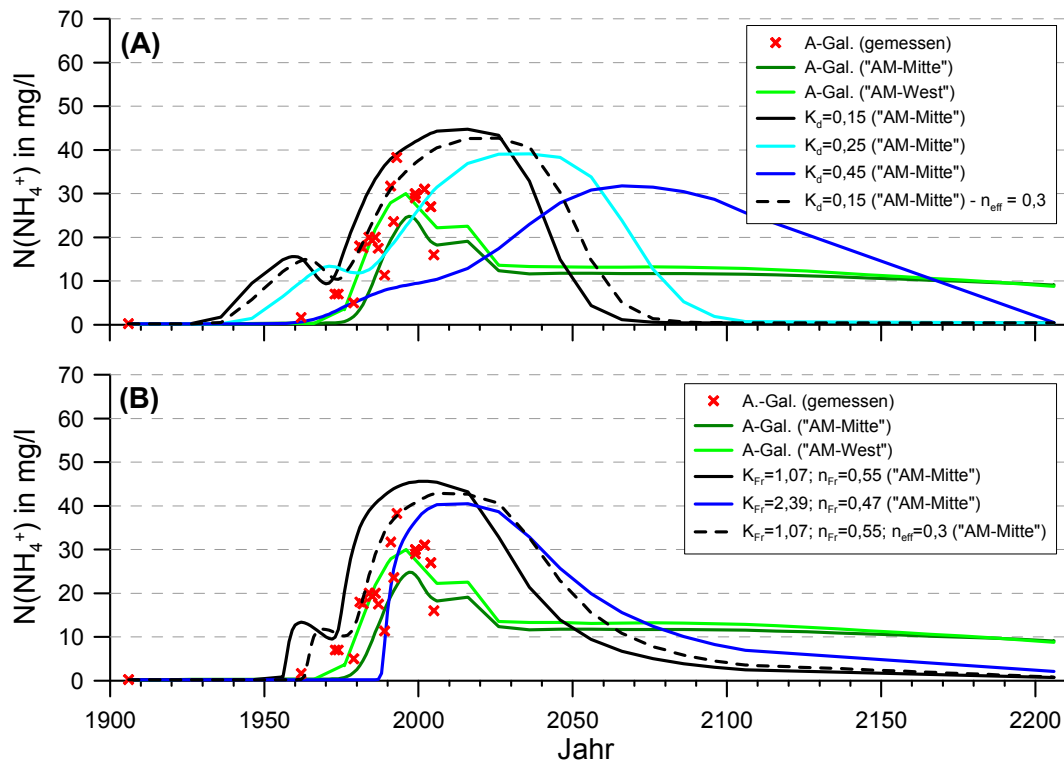


Abb. 57: Zeitliche Entwicklung der Ammoniumkonzentration unter Verwendung empirischer Sorptionsansätze, d.h. der Henry-Isotherme (A) und der Freundlich-Isotherme (B). Die Modellierung erfolgte mit Modell "AM-Mitte". Zum Vergleich sind die unter Verwendung des reaktiven Multikomponenten-Ansatzes (Ionenaustausch) modellierten Konzentrationen dargestellt. Der Messpunkt Fr54 befindet sich auf der Höhe der A-Galerie. Die Messwerte stellen jährliche Mittelwerte der am höchsten belasteten WW-Brunnen der Brunnengalerien A bzw. B dar.

#### 6.4.3.3 Ammonium-Isotopenfraktionierung

Motiv für die Modellierung der  $^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$ -Isotopenfraktionierung durch Ionenaustauschprozesse war, die potentiellen Fraktionierungsprozesse zu identifizieren. In erster Linie sollte so geklärt werden, ob die sehr hohen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen in den beiden flachen Messstellen B25/75OP und B30/75OP im Abstrom des Rieselfeldes auf Nitrifikation zurückzuführen ist oder auf Ammoniumdesorption durch den Rückzug der Fahne nach der "Abschaltung" der Ammoniumquelle.

Da in der Literatur für die Isotopenfraktionierung durch Sorption eine relativ große Spannbreite angegeben wird, wurden zwei Szenarien simuliert, das erste mit dem maximalen  $^{15}\text{N}$ -Fraktionierungsfaktor  $\alpha_{\max} = 1,011$  und das zweite Szenario mit dem minimalen  $^{15}\text{N}$ -Fraktionierungsfaktor  $\alpha_{\min} = 1,001$ . Zwar wurde  $\alpha_{\max}$  in Laborstudien mit künstlichen Kationen-Austauschssäulen ermittelt und ist dementsprechend nicht repräsentativ für das untersuchte Gebiet. Es können aber sehr gut die Fraktionierungsprozesse verdeutlicht werden.

In Abb. 58 ist die zeitliche Entwicklung der simulierten  $\delta^{15}\text{N}$ -Verteilung von Ammonium dargestellt. Im Jahr 1925 ist das Rieselfeld seit 20 Jahren in Betrieb, die Ammoniumkontamination ist noch nicht weit fortgeschritten. An der Front und der Basis der Ammonium-

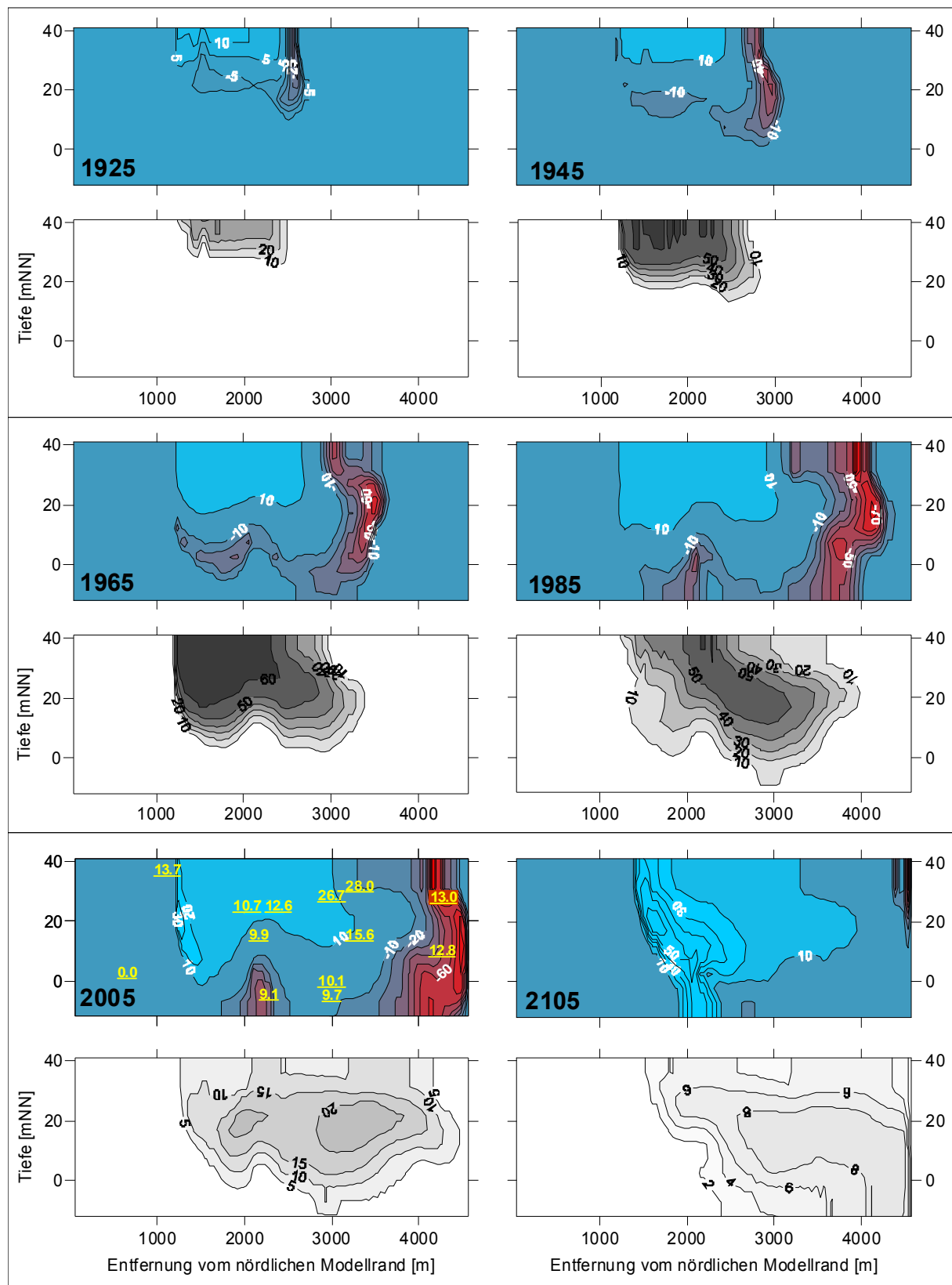
fahne wird Ammonium adsorbiert. Da bevorzugt  $^{15}\text{N}$  gegenüber  $^{14}\text{N}$  an den Austauschern adsorbiert wird, reichert sich das gelöste Ammonium an  $^{15}\text{N}$  ab,  $\delta^{15}\text{N}$  wird kleiner. Dieser Prozess setzt sich mit fortschreitender Ausbreitung der Ammoniumfahne fort, so dass  $\delta^{15}\text{N}$  an der Front immer geringer wird (bis -80‰). An der Front der Fahne setzt sich dieser Prozess bis nach 2005 fort, bis die maximale Ionenaustauschkapazität bezüglich des Ammoniums erreicht ist, gesteuert durch den Selektivitätskoeffizienten. In dem Maße, wie die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im gelösten Ammonium leichter wird, wird sie an den Austauschern schwerer. Mit der Einstellung der Rieselfeldbewirtschaftung 1990 und der Abschaltung der Ammoniumquelle im Modell beginnt an der Rückseite durch nachfließendes unbelastetes GW die Desorption von Ammonium. Im Jahr 2005 hat sich dadurch  $\delta^{15}\text{N}$  im gelösten Ammonium bereits auf über +30‰ erhöht. Während in der Adsorptionsphase schweres Ammonium bevorzugt eingebaut wird, wird jetzt der leichtere Anteil dieses schweren adsorbierten Ammoniums desorbiert, der immer noch schwerer ist, als das ständig in Lösung befindliche Ammonium. Mit fortschreitender Desorption wird das desorbierte Ammonium permanent schwerer, so dass im Jahr 2105 die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur bereits größer als +60‰ ist. Dieses schwerere Ammonium entwickelt dann quasi eine neue, in Richtung der Brunnen propagierende, an schwerem Ammonium angereicherte Fahne.

Der große Fraktionierungsfaktor resultiert in entsprechend hohen Fraktionierungseffekten bei der Adsorption und der Desorption. Wie zu erwarten, zeigt sich im Vergleich der gemessenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen mit den simulierten Signaturen, dass die gemessenen Werte viel ausgeglichener sind und keine so große Spannbreite aufweisen, wie die durch die Fraktionierung erzeugte. Die großen longitudinalen Gradienten durch die Adsorption an der Front einerseits und die Desorption an der Rückseite andererseits stehen im Widerspruch zu den Messwerten, die vielmehr einen transversalen Gradienten aufweisen.

Dabei sei aber darauf verwiesen, dass die Modellkonfiguration Defizite bezüglich der Ammoniumquelle aufweist. Die im Modell erzeugte Desorption und die damit einhergehende Fraktionierung hat so unter realen Bedingungen noch gar nicht stattgefunden, da immer noch Ammonium nachgeliefert wird.

Das zweite Szenario mit  $\alpha_{\min}$  liefert erwartungsgemäß eine ausgeglichene Verteilung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen. An der Front der Ammoniumfahne sind keine Fraktionierungseffekte zu erkennen. Erst auf der Rückseite kommt es in der Desorptionsphase (ab 2105 in Abb. 59) zu einer vergleichsweise leichten Fraktionierung und der Freisetzung von gegenüber dem ohnehin gelösten Ammonium etwas schwereren Ammoniums mit einer  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur um +14‰.

Auch dieses Szenario ist nicht geeignet, die gemessene  $\delta^{15}\text{N}$ -Verteilung zu reproduzieren. Vor allem die hohen Werte über +15‰ lassen sich durch Fraktionierungseffekte infolge von Sorptionsprozessen anhand des Modells nicht erklären. Der Umkehrschluss daraus ist, dass die schwere Isotopie der beiden oberflächennahen Messstellen nicht auf Sorptionsprozesse sondern vielmehr auf Nitrifikation zurückzuführen sein muss.



**Abb. 58:** Auswirkung der Isotopenfraktionierung durch Sorption auf die  $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur im gelösten Ammonium unter Annahme eines Fraktionierungsfaktors  $\alpha = 1,011$  für den Zeitraum 1925-2105 im Modell "AM-Mitte". Die farbigen Darstellungen zeigen die Verteilung der Isotopensignatur im Aquifer, die Schwarzweiß-Darstellungen die zugehörige Verteilung der Ammoniumkonzentration. Die unterstrichenen Werte in der Abbildung von 2005 sind  $\delta^{15}\text{N}$ -Messwerte.

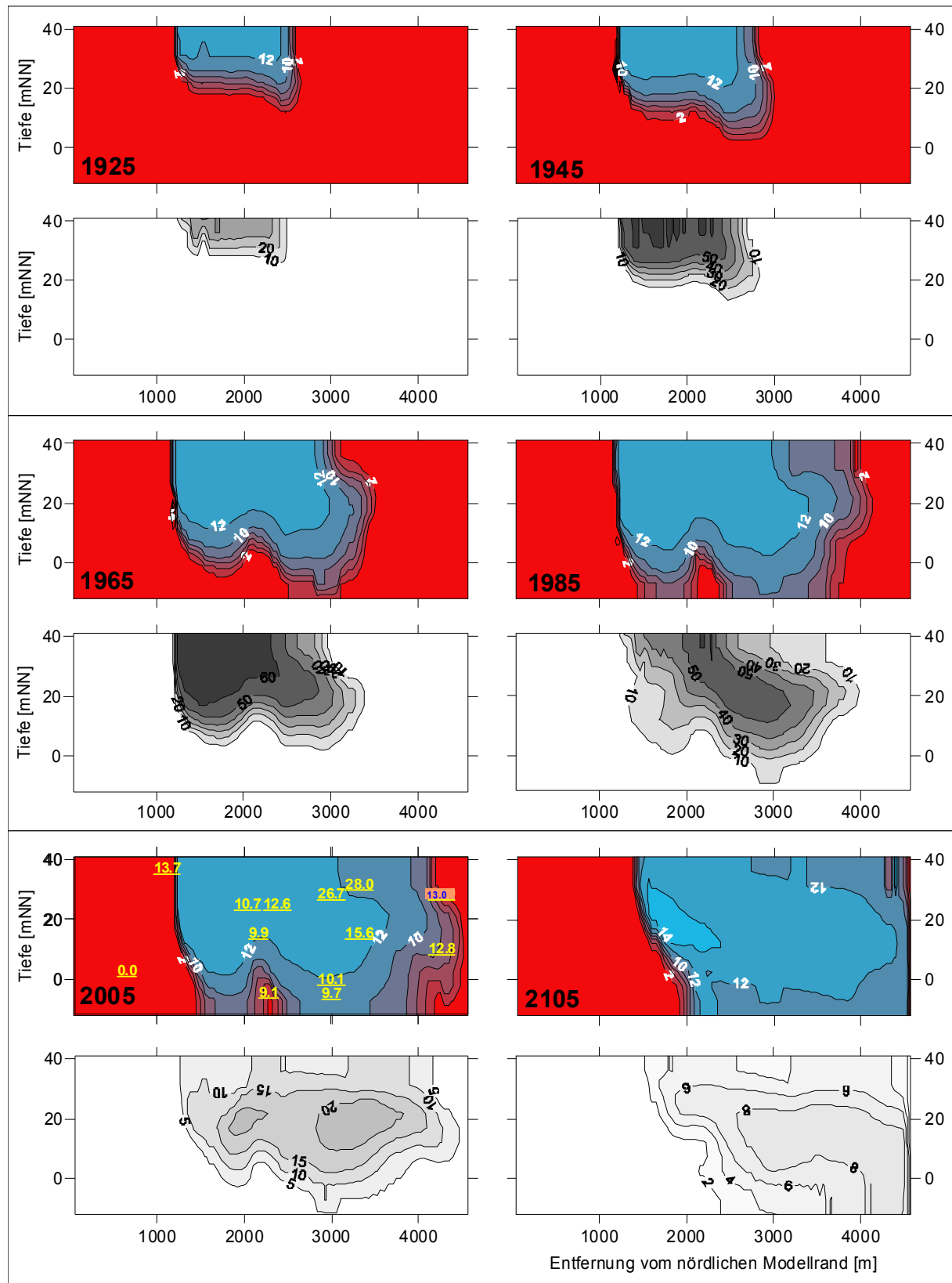


Abb. 59: Auswirkung der Isotopenfraktionierung durch Sorption auf die  $^{15}\text{N}$ -Signatur im gelösten Ammonium unter Annahme eines Fraktionierungsfaktors  $\alpha = 1,001$  für den Zeitraum 1925-2105 im Modell "AM-Mitte". Die farbigen Darstellungen zeigen die Verteilung der Isotopensignatur im Aquifer, die Schwarzweiß-Darstellungen die zugehörige Verteilung der Ammoniumkonzentration. Die unterstrichenen Werte in der Abbildung von 2005 sind  $\delta^{15}\text{N}$ -Messwerte.

#### 6.4.4 Zusammenfassung der Modellergebnisse und Modelldefizite

Die aus dem "Transfer-Modell" und "Langzeit-Modell" abgeleiteten 2D-Modelle "AM-Mitte" und "AM-West" konnten hinsichtlich der Strömung und des Chloridtransports im Zeitraum 1906-2005 hinreichend genau kalibriert werden, um darauf aufbauend die Ammoniumausbreitung mit einem reaktiven Multikomponenten-Transportmodell zu simulieren.

Im verwendeten Reaktionsmodul wurden standortspezifische Selektivitätskoeffizienten verwendet. Im Vergleich zur Verwendung der Koeffizienten der Standard-PHREEQC-Datenbank ist die Selektivität von Natrium und Ammonium damit 5- bzw. 10-mal höher. Des Weiteren wurde das Lösungsgleichgewicht von Kalzit und Eisen(hydr)oxid mit dem GW berücksichtigt.

Es konnte gezeigt werden, dass einfache empirische lineare und nicht-lineare Ansätze zur Beschreibung der Ammoniumkontamination nicht geeignet sind. Deren Verwendung liefert grundsätzlich unbefriedigende Anpassungen im Gegensatz zum reaktiven Multikomponenten-Ansatz, mit dem die Ausbreitung der Ammoniumfront hinreichend genau simuliert werden konnte. Zukunftsprognosen liefern in Abhängigkeit vom Sorptionsansatz völlig unterschiedliche Dekontaminationszeiträume. Am längsten dauert sie beim reaktiven Multikomponenten-Ansatz (> 200 Jahre).

Durch den Einbau der stabilen Isotope von Ammonium in Lösung und am Austauscher konnte die Isotopenfraktionierung durch Sorption bzw. Kationenaustausch in das Modell integriert werden. Es zeigte sich, dass die Fraktionierung durch Sorption keine Rolle spielt bzw. vernachlässigbar gering ist. Da sich die gemessene Isotopenverteilung nicht anpassen ließ, muss sie auf andere Prozesse zurückzuführen sein (z.B. Nitrifikation, Anammox).

Das Modell weist einige Defizite auf. Der Anstieg der KAK unterhalb des Rieselfeldes durch Eintrag und Akkumulation von rieselfeldbürtigem OM lässt sich modelltechnisch nicht realisieren, da die KAK über die Vorgabe der Austauscherbelegung in den Anfangsbedingungen definiert wird. Daher unterschätzt das Modell die Dekontaminationsdauer des GWL. Des Weiteren wurde im Modell die partielle Irreversibilität der Ammoniumsorption nicht berücksichtigt. Das hat den gegenteiligen Effekt, dass die Konzentration während der Dekontaminationsphase überschätzt wird. Jedoch lässt sich dieser Effekt durch Messwerte quantifizieren. In der Summe wird die Dauer der Kontamination eher unterschätzt.



# Literaturverzeichnis

- Allison, G. B. und Hughes, M. W. (1983): The Use of Natural Tracers As Indicators of Soil-Water Movement in A Temperate Semi-Arid Region, *Journal of Hydrology* 60 [1-4], Seite 157-173. URL: ISI:A1983PX77900010
- Amberger, A. und Schmidt, H. L. (1987): The Natural Isotope Content of Nitrate As An Indicator of Its Origin, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 [10], Seite 2699-2705. URL: ISI:A1987K603300008
- Appelo, C. A. J. und Postma, D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition, A.A. Balkema Publishers, Leiden.
- Appleyard, S.; Wong, S.; Willis-Jones, B.; Angeloni, J. und Watkins, R. (2004): Groundwater acidification caused by urban development in Perth, Western Australia: source, distribution, and implications for management, *Australian Journal of Soil Research* 42 [5-6], Seite 579-585. URL: ISI:000223924700010
- Aravena, R. und Robertson, W. D. (1998): Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume, *Ground Water* 36 [6], Seite 975-982. URL: ISI:000076864400015
- Baedecker, M. J. und Back, W. (1979): Hydrogeological Processes and Chemical-Reactions at A Landfill, *Ground Water* 17 [5], Seite 429-437. URL: ISI:A1979HV00900003
- Bahr, J. M. und Rubin, J. (1987): Direct Comparison of Kinetic and Local Equilibrium Formulations for Solute Transport Affected by Surface-Reactions, *Water Resources Research* 23 [3], Seite 438-452. URL: ISI:A1987G566500006
- Barber, L. B.; Thurman, E. M. und Runnells, D. D. (1992): Geochemical Heterogeneity in A Sand and Gravel Aquifer - Effect of Sediment Mineralogy and Particle-Size on the Sorption of Chlorobenzenes, *Journal of Contaminant Hydrology* 9 [1-2], Seite 35-54. URL: ISI:A1992HP81300004
- Barrett, M. H.; Hiscock, K. M.; Pedley, S.; Lerner, D. N.; Tellam, J. H. und French, M. J. (1999): Marker species for identifying urban groundwater recharge sources: A review and case study in Nottingham, UK, *Water Research* 33 [14], Seite 3083-3097. URL: ISI:000082623500002
- Bethke, C. M. und Brady, P. V. (2000): How the K-d approach undermines ground water cleanup, *Ground Water* 38 [3], Seite 435-443. URL: ISI:000087761300021
- Bjarsch, B. (1997): 125 Jahre Berliner Rieselfeld-Geschichte, *Wasser & Boden* 49, Seite 45-48.
- Bjerg, P. L.; Rugge, K.; Pedersen, J. K. und Christensen, T. H. (1995): Distribution of Redox-Sensitive Groundwater Quality Parameters Downgradient of A Landfill (Grindsted, Denmark), *Environmental Science & Technology* 29 [5], Seite 1387-1394. URL: ISI:A1995QV75000046
- Bohlke, J. K.; Smith, R. L. und Miller, D. N. (2006): Ammonium transport and reaction in contaminated groundwater: Application of isotope tracers and isotope fractionation studies, *Water Resources Research* 42 [5]. URL: ISI:000237803100003
- Bordeleau, G.; Savard, M. M.; Martel, R.; Ampleman, G. und Thiboutot, S. (2008): Determination of the origin of groundwater nitrate at an air weapons range using the dual isotope approach, *Journal of Contaminant Hydrology* 98 [3-4], Seite 97-105. URL: ISI:000257591400003

- Bottcher, J.; Strebel, O.; Voerkelius, S. und Schmidt, H. L. (1990): Using Isotope Fractionation of Nitrate Nitrogen and Nitrate Oxygen for Evaluation of Microbial Denitrification in A Sandy Aquifer, *Journal of Hydrology* 114 [3-4], Seite 413-424. URL: ISI:A1990DL54500012
- Brady, P. V. und Weil, R. R. (2002): *The Nature and Properties of Soils*, 13. Auflage, Prentice Hall.
- Broholm, M. M.; Jones, I.; Torstenson, D. und Arvin, E. (1998): Groundwater contamination from a coal carbonization plant, Lerner, D. N. und Walton, N. R. G., *Contaminated land and groundwater: Future directions* 14, Seite 159-165, The Geological Society, London.
- Bulger, P. R.; Kehew, A. E. und Nelson, R. A. (1989): Dissimilatory Nitrate Reduction in A Wastewater Contaminated Aquifer, *Ground Water* 27 [5], Seite 664-671. URL: ISI:A1989AN93900006
- Buss, S. R.; Herbert, A. W.; Morgan, P.; Thornton, S. F. und Smith, J. W. N. (2004): A review of ammonium attenuation in soil and groundwater, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 37, Seite 347-359. URL: ISI:000226146100009
- BWB (1992): Analyse der zeitlichen und räumlichen Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers im Einzugsgebiet des Wasserwerks Berlin-Friedrichshagen im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe, UWG Gesellschaft für Umwelt- und Wirtschaftsgeologie mbH, Berlin.
- BWB (1994): Bericht über die Untersuchungen zur Erpeinfiltration. Im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe, UWG Gesellschaft für Umwelt- und Wirtschaftsgeologie mbH, Berlin.
- BWB (1995): Simulation der Grundwasserdynamik im Einzugsgebiet der Nordgalerien des Wasserwerkes Friedrichshagen unter Berücksichtigung geplanter Sanierungsmaßnahmen. Im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe, UWG Gesellschaft für Umwelt- und Wirtschaftsgeologie mbH, Berlin.
- BWB (1995): Sanierungskonzeption - Konzept zur Sanierung der Grundwasserressourcen im Gebiet zwischen dem Wasserwerk Friedrichshagen und der Kläranlage Münchehofe im Rahmen einer naturräumlichen Gesamtgebietsgestaltung. Im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe, UWG, DGFZ, DVWG-TWZ, Berlin.
- BWB (1997): Modellrechnungen zur Stützung der geplanten Abwehrgalerie am Südrand des Machnow. Im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe, UWG Gesellschaft für Umwelt- und Wirtschaftsgeologie mbH, Berlin.
- BWB (2000): Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Entwicklung eines gekoppelten Nitrifikations-Denitrifikations-Verfahrens zur In-Situ-Reinigung stark Stickstoff belasteter Grundwasserleiter“, Kurztitel „NIDESI“. Ein Projekt der Berliner Wasserbetriebe, gefördert durch den Bundesminister für Bildung und Forschung im Rahmen des BMBF-Förderprogrammes „Umweltforschung und Umwelttechnik“, Projektträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, DGFZ, Dresden.
- BWB (2001): Modellierung einer stabilen hydrodynamischen Situation im WW Friedrichshagen Galerien A-D zur Abwehr der Ammoniumkontamination und zum Schutz der Galerien B-D. Im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe, FUGRO CONSULT GMBH, Berlin.
- BWB (2004): Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „BIOXWAND - Entwicklung und Erprobung einer Bio-Oxidationswand im Abstrom eines hoch mit Ammonium kontaminierten Grundwasserleiters“, ein

- Projekt der Berliner Wasserbetriebe, gefördert durch den Bundesminister für Bildung und Forschung im Rahmen des BMBF-Förderprogrammes „Umweltforschung und Umwelttechnik“, Projektträger für Wassertechnologie und Entsorgung Forschungszentrum Karlsruhe GmbH in der Helmholtz-Gesellschaft, Foerderkennzeichen 02 WT 0091, Februar 2004, DGFZ, Dresden.
- BWB (2004): Hydrogeologisches Strukturmodell Wasserwerk Friedrichshagen. Im Auftrag der Berliner Wasserbetriebe, HGN GmbH, Berlin.
- BWB (2006): Modellrechnungen zur Abwehr der Ammoniumkontamination und zum Schutz der Galerien B-D des Wasserwerkes Friedrichshagen.
- Casciotti, K. L.; Sigman, D. M. und Ward, B. B. (2003): Linking diversity and stable isotope fractionation in ammonia-oxidizing bacteria, *Geomicrobiology Journal* 20 [4], Seite 335-353. URL: ISI:000184575800005
- Ceazan, M. L.; Thurman, E. M. und Smith, R. L. (1989): Retardation of Ammonium and Potassium-Transport Through A Contaminated Sand and Gravel Aquifer - the Role of Cation-Exchange, *Environmental Science & Technology* 23 [11], Seite 1402-1408. URL: ISI:A1989AX23600016
- Cey, E. E.; Rudolph, D. L.; Aravena, R. und Parkin, G. (1999): Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario, *Journal of Contaminant Hydrology* 37 [1-2], Seite 45-67. URL: ISI:000079396800003
- Chambers, J. M.; Cleveland, W. S. und Tukey, P. A. (1983): *Graphical Methods for Data Analysis*, Duxbury Press, Wadsworth.
- Chang, W. J. und Donahue, R. (2007): Cation exchange due to the diffusion of ammonium from livestock effluent through glacial clay soils, *Applied Geochemistry* 22 [1], Seite 53-68. URL: ISI:000244144400004
- Chapelle, F. H. (2001): *Ground-water microbiology and geochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Chen, D. J. Z. und MacQuarrie, K. T. B. (2004): Numerical simulation of organic carbon, nitrate, and nitrogen isotope behavior during denitrification in a riparian zone, *Journal of Hydrology* 293 [1-4], Seite 235-254. URL: ISI:000221917600015
- Chiang, W. H. und Kinzelbach, W. (1994): PMPATH. An advective transport model for Processing Modflow and Modflow, Geological Survey of Hamburg, Germany.
- Chiang, W. H. und Kinzelbach, W. (2001): *3D-Groundwater Modeling with PMWIN*, Springer-Verlag, Heidelberg Berlin.
- Chilton, J.; Hiscock, K.; Younger, P.; Morris, B.; Puri, S. und Kirkpatrick, S. W. (1999): *Groundwater in the Urban Environment: Proceedings of the XXVII IAH Congress on Groundwater in the Urban Environment*, Nottingham UK, 21-27 September 1997, Balkeema, Rotterdam.
- Christensen, T. H.; Bjerg, P. L.; Banwart, S. A.; Jakobsen, R.; Heron, G. und Albrechtsen, H. J. (2000): Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, *Journal of Contaminant Hydrology* 45 [3-4], Seite 165-241. URL: ISI:000089919000001

- Christensen, T. H.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P. L.; Jensen, D. L.; Christensen, J. B.; Baun, A.; Albrechtsen, H. J. und Heron, C. (2001): [Biogeochemistry of landfill leachate plumes](#), [Applied Geochemistry](#) 16 [7-8], Seite [659-718](#). URL: ISI:000168093700001
- Cozzarelli, I. M.; Suflita, J. M.; Ulrich, G. A.; Harris, S. H.; Scholl, M. A.; Schlottmann, J. L. und Christenson, S. (2000): [Geochemical and microbiological methods for evaluating anaerobic processes in an aquifer contaminated by landfill leachate](#), [Environmental Science & Technology](#) 34 [18], Seite [4025-4033](#). URL: ISI:000089315600029
- Dalsgaard, T.; Canfield, D. E.; Petersen, J.; Thamdrup, B. und Acuna-Gonzalez, J. (2003): [N-2 production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica](#), [Nature](#) 422 [6932], Seite [606-608](#). URL: ISI:000182111400039
- Debye, P. und Hückel, E. (1923): [Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen](#), [Physikalische Zeitschrift](#) 24 [9], Seite 185-206.
- Delwiche, C. C. und Steyn, P. L. (1970): [Nitrogen Isotope Fractionation in Soils and Microbial Reactions](#), [Environmental Science & Technology](#) 4 [11], Seite [929-935](#). URL: ISI:A1970H729600015
- DeSimone, L. A. und Howes, B. L. (1996): [Denitrification and nitrogen transport in a coastal aquifer receiving wastewater discharge](#), [Environmental Science & Technology](#) 30 [4], Seite [1152-1162](#). URL: ISI:A1996UC41300035
- DeSimone, L. A. und Howes, B. L. (1998): [Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: A mass balance approach](#), [Water Resources Research](#) 34 [2], Seite [271-285](#). URL: ISI:000071673900011
- Devito, K. J.; Fitzgerald, D.; Hill, A. R. und Aravena, R. (2000): [Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone](#), [Journal of Environmental Quality](#) 29 [4], Seite [1075-1084](#). URL: ISI:000089412600007
- Doherty, J. (2005): [PEST - Model-Independent Parameter Estimation User Manual 5th Edition](#), Watermark Numerical Computing.
- Eiswirth, M. und Hötzel, H. (1997): [The impact of leaking sewers on urban groundwater](#), Chilton, J.; Hiscock, K.; Younger, P.; Morris, B.; Puri, S. und Kirkpatrick, S. W., [Groundwater in the urban environment. Vol. 1: Problems, Processes and Management](#), Seite [399-404](#).
- Ellis, J. B. (1999): [Impacts of Urban Growth on Surface Water and Groundwater Quality 259](#), [International Association of Hydrological Sciences](#), Wallingford, Oxfordshire.
- Erskine, A. D. (2000): [Transport of ammonium in aquifers: retardation and degradation](#), [Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology](#) 33, Seite [161-170](#). URL: ISI:000086993000006
- Ertl, C. (2007): [Analyse eines urbanen Gewässereinzugsgebietes als Planungsgrundlage nachhaltiger Wasserbewirtschaftung am Beispiel der Wuhle im Raum Berlin](#), Humboldt Universität Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät II, [Selbstverlag](#).
- Failey, R. und Warlow, D. (1995): [The behaviour of gasworks contaminants in soils](#), [Land Contamination & Reclamation](#) 3 [4], Seite [8-4-8-6](#).

- Foppen, J. W. A. (2002): Impact of high-strength wastewater infiltration on groundwater quality and drinking water supply: the case of Sana'a, Yemen, *Journal of Hydrology* 263 [1-4], Seite 198-216. URL: ISI:000176261700013
- Förstner, U. und Calmano, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen, *Vom Wasser* 59, Seite 83-92.
- Frey, W.; Skripalle, J. und Krüger, P. (1992): Ökologische Auswirkungen großräumiger Grundwasserabsenkungen untersucht am Beispiel des Wasserwerkes Friedrichshagen/Berlin, 55 Seiten. + Bildteil. Forschungs- und Entwicklungsvorhaben - Endbericht - Auftraggeber: Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz. Gutachter: Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., HYDRO-CONSULT GmbH.
- FUGRO (2000): ARBEITSBERICHT - Erkundungsprogramm zur mineralogisch-geochemischen Zustandsanalyse des kontaminierten Untersuchungsgebietes und Prozessuntersuchungen zu Stoff-Freisetzungsmechanismen von Ammonium; mit den Anlagen "Entnahme weitestgehend ungestörter Proben und In-situ-Ermittlung von Parametern" und "Tracerversuch im Rahmen des Feldtests zur Sauerstoffinfiltration", FUGRO Consult GmbH, Berlin.
- Fukada, T.; Hiscock, K. M.; Dennis, P. F. und Grischek, T. (2003): A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site, *Water Research* 37 [13], Seite 3070-3078. URL: ISI:000183839100003
- Fukada, T.; Hiscock, K. M. und Dennis, P. F. (2004): A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer, *Applied Geochemistry* 19 [5], Seite 709-719. URL: ISI:000221023300006
- Gaines, G. L. und Thomas, H. C. (1953): Adsorption Studies on Clay Minerals .2. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption, *Journal of Chemical Physics* 21 [4], Seite 714-718. URL: ISI:A1953UC11000024
- Gat, J. R. (1996): Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 24, Seite 225-262. URL: ISI:A1996UN64000010
- Gelhar, L. W.; Welty, C. und Rehfeldt, K. R. (1992): A Critical-Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers, *Water Resources Research* 28 [7], Seite 1955-1974. URL: ISI:A1992JC48300019
- Gerardi, M. H. (2002): Nitrification and denitrification in the activated sludge process. Wastewater microbiology series., John Wiley and Sons, New York.
- Ghose, M. K. (2002): Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents, *Water Research* 36 [5], Seite 1127-1134. URL: ISI:000174067800003
- Ginzel, G und Nutzmann, G. (1998): Veränderungen ökohydrologischer und hydrochemischer Verhältnisse in einem ehemaligen Rieselfeldareal im Nordosten Berlins, *Bodenökologie und Bodengene* 26, Seite 73-85.
- Goody, D. C.; Withers, P. J. A.; McDonald, H. G. und Chilton, P. J. (1998): Behaviour and impact of cow slurry beneath a storage lagoon: II. Chemical composition of chalk porewater after 18 years, *Water Air and Soil Pollution* 107 [1-4], Seite 51-72. URL: ISI:000075808500004

- Gossel, W. (1999): Hydrogeologie und Grundwasserhaushalt ausgewählter anthropogen wenig beeinflusster Grundwassereinzugsgebiete in Berlin (Dissertation), Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen Reihe A 199, Seite 1-170.
- Gossel, W.; Hermel, U.; Chowanietz, U. und Herfert, J. (1999): Sustainable groundwater management for the Berlin region, Chilton, J., Groundwater in the urban environment: Selected city profiles , Seite 139-143, Balkeema, Rotterdam.
- Greskowiak, J.; Prommer, H.; Vanderzalm, J.; Pavelic, P. und Dillon, P. (2005): Modeling of carbon cycling and biogeochemical changes during injection and recovery of reclaimed water at Bolivar, South Australia, Water Resources Research 41 [10]. URL: ISI:000233113300004
- Guy, R. D.; Fogel, M. L. und Berry, J. A. (1993): Photosynthetic Fractionation of the Stable Isotopes of Oxygen and Carbon, Plant Physiology 101 [1], Seite 37-47. URL: ISI:A1993KG72100006
- Haerens, B. (2002): Reactive transport modelling of a groundwater contamination from a former coking plant, Dept. of Geography/Geology, K.U. Leuven, Belgien.
- Ham, J. M. und DeSutter, T. M. (1999): Seepage losses and nitrogen export from swine-waste lagoons: A water balance study, Journal of Environmental Quality 28 [4], Seite 1090-1099. URL: ISI:000081345400005
- Heaton, T. H. E. (1986): Isotopic Studies of Nitrogen Pollution in the Hydrosphere and Atmosphere - A Review, Chemical Geology 59 [1], Seite 87-102. URL: ISI:A1986E621600006
- Heaton, T. H. E.; Trick, J. K. und Williams, G. M. (2005): Isotope and dissolved gas evidence for nitrogen attenuation in landfill leachate dispersing into a chalk aquifer, Applied Geochemistry 20 [5], Seite 933-945. URL: ISI:000228841900011
- Heinzmann, B. (1998): Improvement of the surface water quality in the Berlin region, Water Science and Technology 38 [6], Seite 191-200. URL: ISI:000077345800024
- Henze, M.; Harremoës, P.; Cour Jansen, J. I. und Arvin, E. (1995): Wastewater Treatment - Biological and Chemical Processes, Springer, Heidelberg, ISBN: 978-3-540-42228-0.
- Hinkle, S. R.; Bohlke, J. K.; Duff, J. H.; Morgan, D. S. und Weick, R. J. (2007): Aquifer-scale controls on the distribution of nitrate and ammonium in ground water near La Pine, Oregon, USA, Journal of Hydrology 333 [2-4], Seite 486-503. URL: ISI:000244160900024
- Hollocher, T. C. (1984): Source of the Oxygen-Atoms of Nitrate in the Oxidation of Nitrite by Nitrobacter-Agilis and Evidence Against A P-O-N Anhydride Mechanism in Oxidative-Phosphorylation, Archives of Biochemistry and Biophysics 233 [2], Seite 721-727. URL: ISI:A1984TJ80000049
- Horner, C.; Engelmann, F. und Nutzmann, G. (2009): Model based verification and prognosis of acidification and sulphate releasing processes downstream of a former sewage field in Berlin (Germany), Journal of Contaminant Hydrology 106 [1-2], Seite 83-98. URL: ISI:000265319600008
- Hölting, B. und Codelwey, W. G. (2005): Hydrogeologie - Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, 6. Auflage , Elsevier GmbH, München.



- Hsieh, J. C. C.; Chadwick, O. A.; Kelly, E. F. und Savin, S. M. (1998): Oxygen isotopic composition of soil water: Quantifying evaporation and transpiration, *Geoderma* 82 [1-3], Seite 269-293. URL: ISI:000073073400012
- Jetten, M. S. M. (2001): New pathways for ammonia conversion in soil and aquatic systems, *Plant and Soil* 230 [1], Seite 9-19. URL: ISI:000167435900002
- Karamanos, R. E. und Rennie, D. A. (1978): Nitrogen Isotope Fractionation During Ammonium Exchange-Reactions with Soil Clay, *Canadian Journal of Soil Science* 58 [1], Seite 53-60. URL: ISI:A1978EN08700005
- Kehew, A. E.; Schwindt, F. J. und Brown, D. J. (1984): Hydrogeochemical Interaction Between A Municipal Waste Stabilization Lagoon and A Shallow Aquifer, *Ground Water* 22 [6], Seite 746-754. URL: ISI:A1984TQ15800009
- Kendall, C. (1998): Tracing sources and cycling of nitrate in catchments, Kendall, C. und McDonnell, J. J., *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Seite 519-576, Elsevier, Amsterdam.
- Kinzelbach, W.; Schafer, W. und Herzer, J. (1991): Numerical Modeling of Natural and Enhanced Denitrification Processes in Aquifers, *Water Resources Research* 27 [6], Seite 1123-1135. URL: ISI:A1991FP65100015
- Klenk, I. D. und Grathwohl, P. (2002): Transverse vertical dispersion in groundwater and the capillary fringe, *Journal of Contaminant Hydrology* 58 [1-2], Seite 111-128. URL: ISI:000177801200005
- Kloos, R. (1986): *Das Grundwasser in Berlin*, Der Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Berlin.
- Knipe, C. V.; Lloyd, J. W.; Lerner, D. N. und Greswell, R. (1993): Rising groundwater levels in Birmingham and the engineering implications, CIRIA (Construction Industry Research and Information Association), *Special Publication* 92, London.
- Kopinke, F. D.; Georgi, A.; Voskamp, M. und Richnow, H. H. (2005): Carbon isotope fractionation of organic contaminants due to retardation on humic substances: Implications for natural attenuation studies in aquifers, *Environmental Science & Technology* 39 [16], Seite 6052-6062. URL: ISI:000231203100023
- Kuypers, M. M. M.; Sliemers, A. O.; Lavik, G.; Schmid, M.; Jorgensen, B. B.; Kuenen, J. G.; Damste, J. S. S.; Strous, M. und Jetten, M. S. M. (2003): Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea, *Nature* 422 [6932], Seite 608-611. URL: ISI:000182111400040
- Lane, G. A. und Dole, M. (1956): Fractionation of Oxygen Isotopes During Respiration, *Science* 123 [3197], Seite 574-576. URL: ISI:A1956ZQ17200003
- Langmuir, D. (1997): *Aqueous environmental geochemistry*, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- Laudelot, H.; Bladel, R. V.; Bolt, G. H. und Page, A. L. (1968): Thermodynamics of heterovalent cation exchange reactions in a montmorillonite clay, *Faraday Soc. Trans.* 64, Seite 1477-1488.
- Lawrence, A. R.; Goody, D. C.; Kanatharana, P.; Meesilp, W. und Ramnarong, V. (2000): Groundwater evolution beneath Hat Yai, a rapidly developing city in Thailand, *Hydrogeology Journal* 8 [5], Seite 564-575. URL: ISI:000165394200009

- Lee, R. W. und Bennett, P. C. (1998): Reductive dissolution and reactive solute transport in a sewage-contaminated glacial outwash aquifer, *Ground Water* 36 [4], Seite 583-595. URL: ISI:000074934300008
- Lerner, D. N.; Yang, Y.; Barrett, M. H. und Tellam, J. H. (1999): Loadings of non-agricultural nitrogen in urban groundwater, Ellis, B., Impacts of urban growth on surface water and groundwater quality 259, Seite 117-123, IAHS, Wallingford, UK.
- Lerner, D. N. und Yang, Y. (2000): Quantifying recharge at the city scale using multiple environmental tracer, Dessargues, A., Tracers and modeling in hydrogeology 262, Seite 355-361, IAHS, Wallingford, UK.
- Lerner, D. N. (2002): Identifying and quantifying urban recharge: a review, *Hydrogeology Journal* 10 [1], Seite 143-152. URL: ISI:000174618800010
- Lerner, D. N. (2003): Estimating urban loads of nitrogen to groundwater, *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management* 17 [4], Seite 239-244. URL: ISI:000187060700008
- Lerner, D. N. (2003): Urban groundwater pollution, A.A. Balkeema Publishers, The Netherlands.
- MacQuarrie, K. T. B.; Sudicky, E. A. und Robertson, W. D. (2001): Multicomponent simulation of wastewater-derived nitrogen and carbon in shallow unconfined aquifers II. Model application to a field site, *Journal of Contaminant Hydrology* 47 [1], Seite 85-104. URL: ISI:000166452700004
- Mariotti, A.; Germon, J. C.; Hubert, P.; Kaiser, P.; Letolle, R.; Tardieux, A. und Tardieux, P. (1981): Experimental-Determination of Nitrogen Kinetic Isotope Fractionation - Some Principles - Illustration for the Denitrification and Nitrification Processes, *Plant and Soil* 62 [3], Seite 413-430. URL: ISI:A1981MS86000007
- Mariotti, A.; Germon, J. C. und Leclerc, A. (1982): Nitrogen Isotope Fractionation Associated with the No-2--JN2O Step of Denitrification in Soils, *Canadian Journal of Soil Science* 62 [2], Seite 227-241. URL: ISI:A1982NW80900001
- Mattheß, G. und Ubell, K. (2003): Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt, 2. Auflage, Gebr. Borntraeger, Berlin Stuttgart, ISBN: 978-3-443-01049-2.
- Mayer, B.; Bollwerk, S. M.; Mansfeldt, T.; Hutter, B. und Veizer, J. (2001): The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 [16], Seite 2743-2756. URL: ISI:000170452300009
- McDonald, J. M. und Harbaugh, A. W. (1988): MODFLOW, A Modular 3D Finite Difference Ground-Water Flow Model, Open-File Report 83-875, U.S. Geological Survey.
- Mengis, M.; Schiff, S. L.; Harris, M.; English, M. C.; Aravena, R.; Elgood, R. J. und MacLean, A. (1999): Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO<sub>3</sub>- elimination in a riparian zone, *Ground Water* 37 [3], Seite 448-457. URL: ISI:000080051100021
- Merkel, B. J. und Planer-Friedrich, B. (2002): Grundwasserchemie - Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.



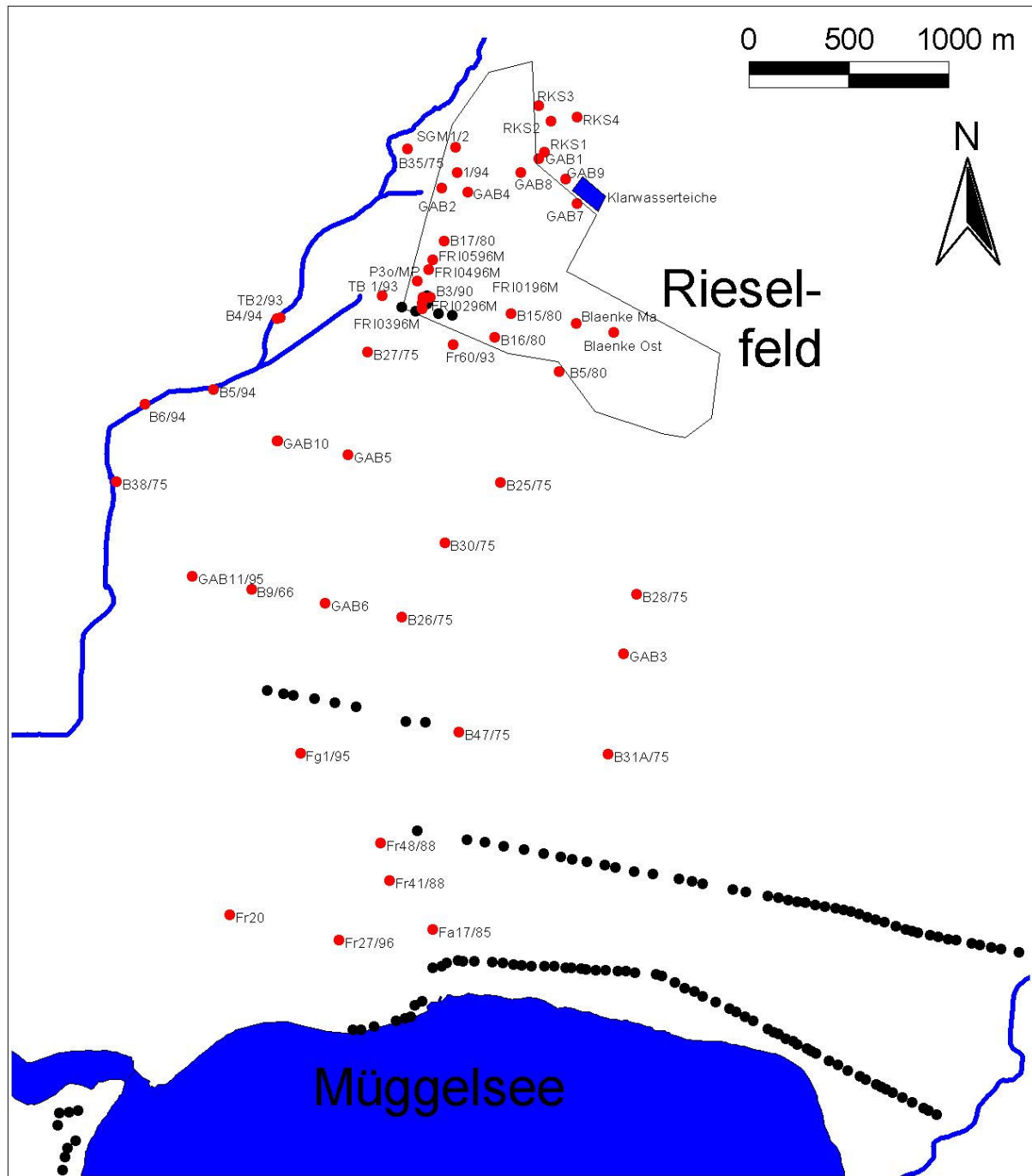
- Mohrlok, U.; Bucker-Gittel, M.; Cata, C. und Jirka, G. H. (2004): [Assessment of wastewater impact on groundwater by hydraulic soil investigations](#), *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 32 [4-5], Seite 328-335. URL: ISI:000225986200007
- Mook, W. G. (2001): [Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications](#), UNESCO/IAEA. URL: [www.iaea.org/programmes/ripc/ih/volumes/volumes.htm](http://www.iaea.org/programmes/ripc/ih/volumes/volumes.htm)
- Mulder, A.; Vandegraaf, A. A.; Robertson, L. A. und Kuenen, J. G. (1995): [Anaerobic Ammonium Oxidation Discovered in A Denitrifying Fluidized-Bed Reactor](#), *Fems Microbiology Ecology* 16 [3], Seite 177-183. URL: ISI:A1995QN67900001
- Nicholson, R. V.; Cherry, J. A. und Reardon, E. J. (1983): [Migration of Contaminants in Groundwater at A Landfill - A Case-Study](#) .6. *Hydrogeochemistry*, *Journal of Hydrology* 63 [1-2], Seite 131-176. URL: ISI:A1983QN85500007
- Nutzmann, G. und Mey, S. (2007): [Model-based estimation of runoff changes in a small lowland watershed of north-eastern Germany](#), *Journal of Hydrology* 334 [3-4], Seite 467-476. URL: ISI:000244589800013
- O'Connell, T. C.; Neal, K. und Hedges, R. E. M. (2001): [Isolation of urinary urea for natural abundance nitrogen isotopic analysis](#), *SUERC Glasgow*.
- Parkhurst, D. L. und Appelo, C. A. J. (1999): [User's guide to PHREEQC \(Version 2\) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations](#). Report 99-4259, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Paul, M.; Wolf, L.; Fund, K.; Held, I.; Winter, J.; Elswirth, M.; Gallert, C. und Hotzl, H. (2004): [Microbiological condition of urban groundwater in the vicinity of leaky sewer systems](#), *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 32 [4-5], Seite 351-360. URL: ISI:000225986200009
- Pekdeger, A. und Sommer-von Jarmerstedt, C. (1998): [Einfluß der Oberflächenwassergüte auf die Trinkwasserversorgung Berlins](#), *Forschungspolitische Dialoge in Berlin - Geowissenschaft und Geotechnik* , Seite 33-41, Berlin.
- Pekdeger, A.; Brühl, H.; Sommer-von Jarmerstedt, C.; Fritz, B.; Przybylski, I.; Schumacher, F. und Skripalle, J. (1999): [Projekt "Uferfiltration Berlin" – Abschlussbericht](#), *Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie (SenSUT)*, Berlin.
- Prommer, H.; Barry, D. A. und Zheng, C. (2003): [MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling](#), *Ground Water* 41 [2], Seite 247-257. URL: ISI:000181382900015
- Ptacek, C. J. (1998): [Geochemistry of a septic-system plume in a coastal barrier bar, Point Pelee, Ontario, Canada](#), *Journal of Contaminant Hydrology* 33 [3-4], Seite 293-312. URL: ISI:000076090800003
- Repert, D. A.; Barber, L. B.; Hess, K. M.; Keefe, S. H.; Kent, D. B.; Leblanc, D. R. und Smith, R. L. (2006): [Long-term natural attenuation of carbon and nitrogen within a groundwater plume after removal of the treated wastewater source](#), *Environmental Science & Technology* 40 [4], Seite 1154-1162. URL: ISI:000235478700014

- Robertson, J. A. und Gazis, C. A. (2006): An oxygen isotope study of seasonal trends in soil water fluxes at two sites along a climate gradient in Washington state (USA), *Journal of Hydrology* 328 [1-2], Seite 375-387. URL: ISI:000240248300031
- Savric, I.; Reemtsma, T. und Jekel, M. (1999): Factors influencing the release of DOC and AOX out of former wastewater infiltration soils, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 27 [3], Seite 157-163. URL: ISI:000080637500005
- Schafmeister, M.-Th. (1999): *Geostatistik für die hydrogeologische Praxis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Scheffer, F. und Schachtschabel, P. (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg.
- Sharp, Z. (2007): *Principles of Stable Isotope Geochemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Smith, R. L.; Howes, B. L. und Duff, J. H. (1991): Denitrification in Nitrate-Contaminated Groundwater - Occurrence in Steep Vertical Geochemical Gradients, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 [7], Seite 1815-1825. URL: ISI:A1991FY22100006
- Stumm, W. und Morgan, J. J. (1996): *Aquatic Geochemistry*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Thamdrup, B. und Dalsgaard, T. (2002): Production of N-2 through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments, *Applied and Environmental Microbiology* 68 [3], Seite 1312-1318. URL: ISI:000174206200038
- Thamdrup, B.; Dalsgaard, T.; Jensen, M. M. und Petersen, J. (2004): Anammox and the marine N cycle, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 [11], Seite A325-A325. URL: ISI:000221923400549
- Torstensson, D.; Thornton, S. F.; Broholm, M. M. und Lerner, D. N. (1998): Hydrochemistry of pollutant attenuation in groundwater contaminated by coal tar wastes, Lerner, D. N. und Walton, N. R. G., *Contaminated land and groundwater: Future directions*, Seite 149-157, The Geological Society, London.
- Valocchi, A. J.; Street, R. L. und Roberts, P. V. (1981): Transport of Ion-Exchanging Solutes in Groundwater - Chromatographic Theory and Field Simulation, *Water Resources Research* 17 [5], Seite 1517-1527. URL: ISI:A1981MP05600028
- van Breukelen, B. M.; Griffioen, J.; Roling, W. F. M. und van Verseveld, H. W. (2004): Reactive transport modelling of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume, *Journal of Contaminant Hydrology* 70 [3-4], Seite 249-269. URL: ISI:000222152300005
- Vandegraaf, A. A.; Mulder, A.; Debruijn, P.; Jetten, M. S. M.; Robertson, L. A. und Kuenen, J. G. (1995): Anaerobic Oxidation of Ammonium Is A Biologically Mediated Process, *Applied and Environmental Microbiology* 61 [4], Seite 1246-1251. URL: ISI:A1995QQ36200012
- Vanselow, A. P. (1932): Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites, *Soil Science* 33, Seite 25-43.
- Vazquez-Sune, E. und Sanchez-Vila, X. (1999): Groundwater modeling in urban areas as a tool for local authorities management: Barcelona case study (Spain), Ellis, B., *Impacts of urban growth on surface water and groundwater quality* 259, Seite 65-73, IAHS, Wallingford, UK.

- Vazquez-Sune, E.; Castillo, O.; Sanchez-Vila, X.; Alberich, C. und Carrera, J. (2000): [Use of anthropogenic tracer to identify sources of groundwater recharge in urban areas in Barcelona](#), Dessargues, A., [Tracers and modeling in hydrogeology](#) 262, Seite [363-369](#), IAHS, Wallingford, UK.
- Wakida, F. T. und Lerner, D. N. (2005): [Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study](#), [Water Research](#) 39 [1], Seite [3-16](#). URL: ISI:000226825400002
- Wang, F.; Bear, J. und Shaviv, A. (1998): [Modelling simultaneous release, diffusion and nitrification of ammonium in the soil surrounding a granule or nest containing ammonium fertilizer](#), [European Journal of Soil Science](#) 49 [2], Seite [351-364](#). URL: ISI:000074233600018
- Wolf, L.; Held, I.; Eiswirth, M. und Hotzl, H. (2004): [Impact of leaky sewers on groundwater quality](#), [Acta Hydrochimica et Hydrobiologica](#) 32 [4-5], Seite [361-373](#). URL: ISI:000225986200010
- Yang, Y.; Lerner, D. N.; Barrett, M. H. und Tellam, J. H. (1999): [Quantification of groundwater recharge in the city of Nottingham, UK](#), [Environmental Geology](#) 38 [3], Seite [183-198](#). URL: ISI:000083096900001
- Zheng, C. und Wang, P. P. (1999): [MT3DMS - A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, Documentation and User's Guide](#), [Contract Report SERDP-99-1](#), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- Zheng, C. und Bennett, G. D. (2002): [Applied Contaminant Transport Modeling](#), [2. Auflage](#), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Zilberbrand, M.; Rosenthal, E. und Shachnai, E. (2001): [Impact of urbanization on hydrochemical evolution of groundwater and on unsaturated-zone gas composition in the coastal city of Tel Aviv, Israel](#), [Journal of Contaminant Hydrology](#) 50 [3-4], Seite [175-208](#). URL: ISI:000170363900002
- Zippel, M. (2006): [Modellgestützte Bilanzierung der unterirdischen Wasserressourcen Berlins - die Grundwassersituation im weiteren Einzugsgebiet des Müggelsees](#) [Modellgestützte Bilanzierung der unterirdischen Wasserressourcen Berlins - die Grundwassersituation im weiteren Einzugsgebiet des Müggelsees](#), FU Berlin.

## Anhang

### A. 1 Lage der GW-Gütemessstellen im Untersuchungsgebiet



## A. 2 Stammdaten der GW-Gütemessstellen im Untersuchungsgebiet

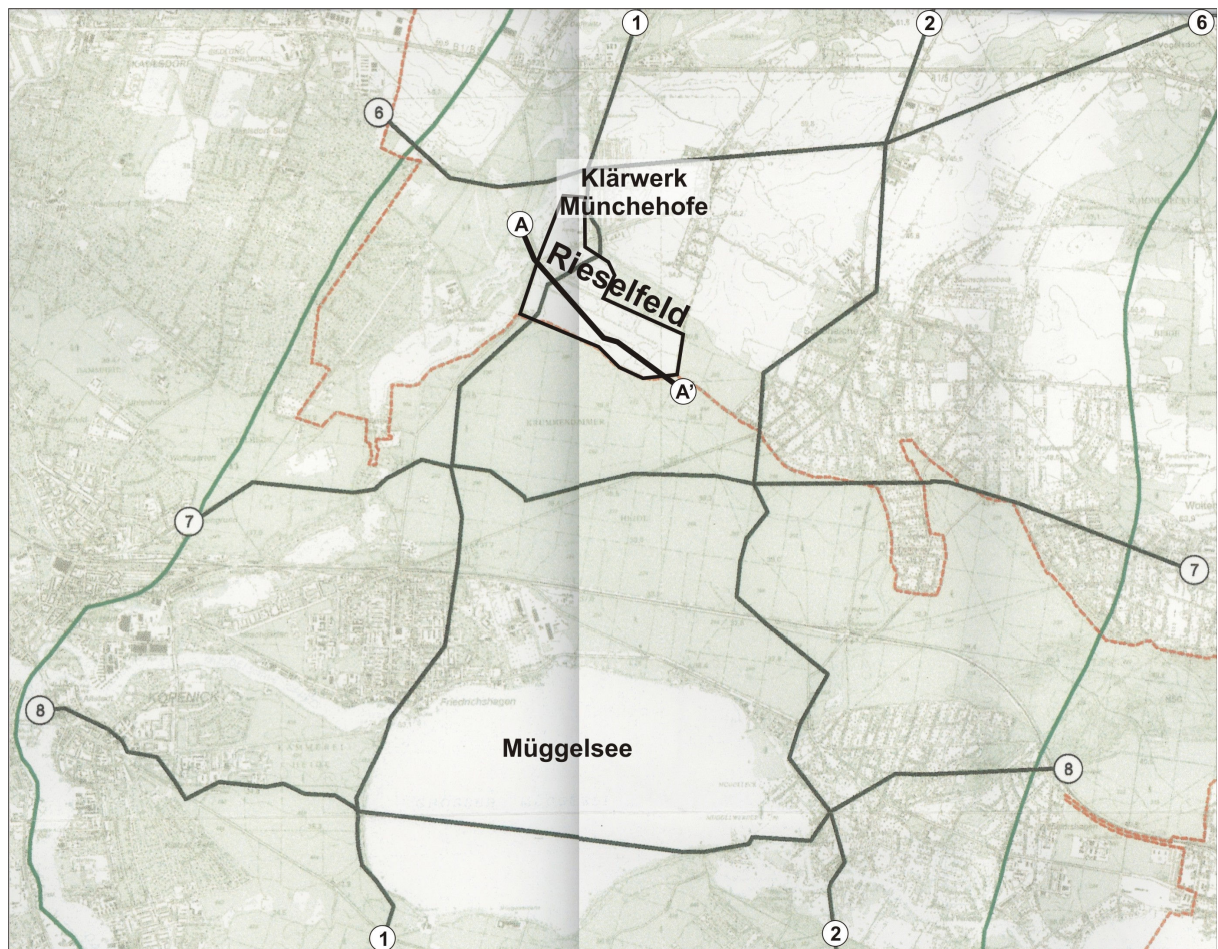
Bezeichnung	Gauss-Krüger-Koordinaten		Filteroberkante [m u. ROK]	Filterunterkante [m u. ROK]	Rohroberkante [mNN]
	X	Y			
1/94MP	5408308.43	5817751.53	37.00	39.00	
1/94OP	5408308.43	5817751.53	15.00	17.00	-
1/94UP	5408308.43	5817751.53	37.00	39.00	-
B107/88OP	5408777.62	5818543.84	34.00	36.00	-
B15/80MP1	5408577.2	5817051.22	15.40	17.40	41.21
B15/80OP	5408577.2	5817051.22	5.50	7.50	41.58
B15/80UP	5408577.2	5817051.22	24.50	26.50	41.07
B16/80MP1	5408496.92	5816932.72	14.70	16.70	-
B16/80OP	5408496.92	5816932.72	4.90	6.90	-
B16/80UP	5408496.92	5816932.72	44.00	46.00	-
B17/80MP1	5408245.93	5817410.62	14.00	16.00	40.6
B17/80MP2	5408245.93	5817410.62	29.00	31.00	40.6
B17/80OP	5408245.93	5817410.62	4.30	6.30	40.6
B17/80UP	5408245.93	5817410.62	42.20	44.20	40.6
B25/75MP	5408527.14	5816206.94	21.60	23.60	39.93
B25/75MP2	5408527.14	5816206.94	39.00	41.00	39.93
B25/75OP	5408527.14	5816206.94	10.50	12.50	39.93
B25/75UP	5408527.14	5816206.94	43.50	45.50	39.93
B26/75MP1	5408034.26	5815536.11	17.90	19.90	-
B26/75OP	5408034.26	5815536.11	10.30	12.30	-
B26/75UP	5408034.26	5815536.11	40.80	42.80	-
B27/75MP	5407863.34	5816858.73	12.80	14.80	41.07
B27/75OP	5407863.34	5816858.73	5.90	7.90	41.07
B27/75UP	5407863.34	5816858.73	23.60	24.60	41.07
B28/75MP	5409205.73	5815648.89	10.80	12.80	39.65
B28/75OP	5409205.73	5815648.89	5.30	7.30	39.74
B28/75UP	5409205.73	5815648.89	20.70	22.70	39.52
B3/90	5408176.58	5817129.86	47.40	49.40	40.66
B30/75MP	5408247.39	5815908.17	11.20	12.20	39.65
B30/75OP	5408247.39	5815908.17	7.40	8.40	39.72
B30/75UP	5408247.39	5815908.17	23.50	24.50	39.53
B31A/75MP1	5409061.6	5814854.4	19.00	21.00	-
B31A/75UP	5409061.6	5814854.4	43.00	45.00	-
B35/75MP1	5408059.67	5817873.29	18.60	20.60	-
B35/75MP2	5408059.67	5817873.29	31.80	33.80	41.79
B35/75OP	5408059.67	5817873.29	-	-	41.92
B35/75UP	5408059.67	5817873.29	43.20	45.20	41.71
B38/75MP	5406611.44	5816211.95	15.20	17.20	-

Bezeichnung	Gauss-Krüger-Koordinaten		Filteroberkante [m u. ROK]	Filterunterkante [m u. ROK]	Rohroberkante [mNN]
	X	Y			
B38/75OP	5406611.44	5816211.95	5.00	7.00	-
B4/94	5407412.4	5817026.35	3.65	5.65	-
B47/75MP1	5408317.42	5814961.57	-	-	38.49
B47/75OP	5408317.42	5814961.57	8.00	12.00	38.49
B47/75UP	5408317.42	5814961.57	-	-	38.49
B5/80MP1	5408819.76	5816761.53	15.30	17.30	40.46
B5/80OP	5408819.76	5816761.53	5.00	7.00	40.46
B5/80UP	5408819.76	5816761.53	35.00	37.00	40.46
B5/94	5407093.56	5816671.31	3.65	5.65	36.66
B6/94	5406754.06	5816597.74	3.65	5.65	36.3
B9/66OP	5407282.69	5815675.43	25.00	27.00	-
BlaenkeMa	5408904.34	5817000.99	-	-	-
BlaenkeOst	5409091.54	5816956.42	-	-	-
Fa17/85UP	5408186.72	5813978.77	-	-	-
Fg1/95	5407527.2	5814856.55	15.60	17.60	37.94
Fr20	5407173.86	5814054.03	-	-	-
Fr27/96	5407720.58	5813925.61	29.80	31.80	-
Fr41/88	5407971.31	5814223.93	27.00	29.00	-
Fr48/88	5407928.87	5814411.79	36.00	38.00	37.89
Fr60/93	5408290.44	5816893.96	21.50	23.50	40.57
FRI0196M	5408137.58	5817130.6	38.40	40.40	-
FRI0296M	5408135.05	5817102.64	28.90	30.90	-
FRI0396M	5408134.48	5817072.64	38.90	40.90	-
FRI0496M	5408167.2	5817268.08	26.75	28.75	-
FRI0596M	5408188.13	5817316.69	40.66	42.66	-
GAB1/89MP1	5408717.9	5817822.77	19.70	21.70	-
GAB10/95OP	5407411.79	5816414.64	5.60	7.60	39.64
GAB10/95UP	5407413.01	5816416.22	26.60	29.60	39.42
GAB11/95OP	5406986.68	5815741.46	5.70	7.70	-
GAB11/95UP	5406986.95	5815739.25	29.60	32.60	-
GAB1OP	5408717.9	5817822.77	8.40	10.40	-
GAB1UP	5408717.9	5817822.77	38.20	40.20	-
GAB2MP1	5408231.42	5817673.95	14.80	16.80	41.48
GAB2OP	5408231.42	5817673.95	7.30	9.30	41.48
GAB2UP	5408231.42	5817673.95	32.20	34.20	41.48
GAB3MP1	5409139.13	5815355.07	17.20	19.20	39.12
GAB3OP	5409139.13	5815355.07	8.80	10.80	39.12
GAB3/89UP	5409139.13	5815355.07	34.60	36.60	39.12
GAB4OP	5408360.64	5817656.51	4.50	9.50	-
GAB4UP	5408360.64	5817656.51	36.50	42.50	-
GAB5OP	5407765.56	5816345.45	3.50	11.50	39.86
GAB5UP	5407765.56	5816345.45	41.50	47.50	39.86

Bezeichnung	Gauss-Krüger-Koordinaten		Filteroberkante [m u. ROK]	Filterunterkante [m u. ROK]	Rohroberkante [mNN]
	X	Y			
GAB6OP	5407652.09	5815605.47	4.50	10.50	38.89
GAB6UP	5407652.09	5815605.47	30.50	40.50	38.89
GAB7OP	5408907.68	5817598.1	4.50	9.50	-
GAB7UP	5408907.68	5817598.1	35.50	42.50	-
GAB8	5408626.54	5817752.49	36.00	42.00	-
GAB9	5408852.03	5817722.19	25.00	29.00	-
P3o/MP	5408111.11	5817211.13	19.50	20.00	-
P3o/OP	5408111.11	5817211.13	9.50	10.00	-
P3o/UP	5408111.11	5817211.13	28.50	29.00	-
RKS3-P/93	5408716.9	5818085.86	8.00	10.00	46.08
RKS4-P/93	5408907.88	5818029.22	8.00	10.00	-
SGM-GWS1	5408302.9	5817878.24	8.80	10.00	-
SGM-GWS2	5408302.9	5817878.24	4.40	5.10	-
TB1/93	5407937.07	5817138.83	34.00	37.00	39.59
TB2/93	5407428.47	5817030.05	40.00	43.00	-

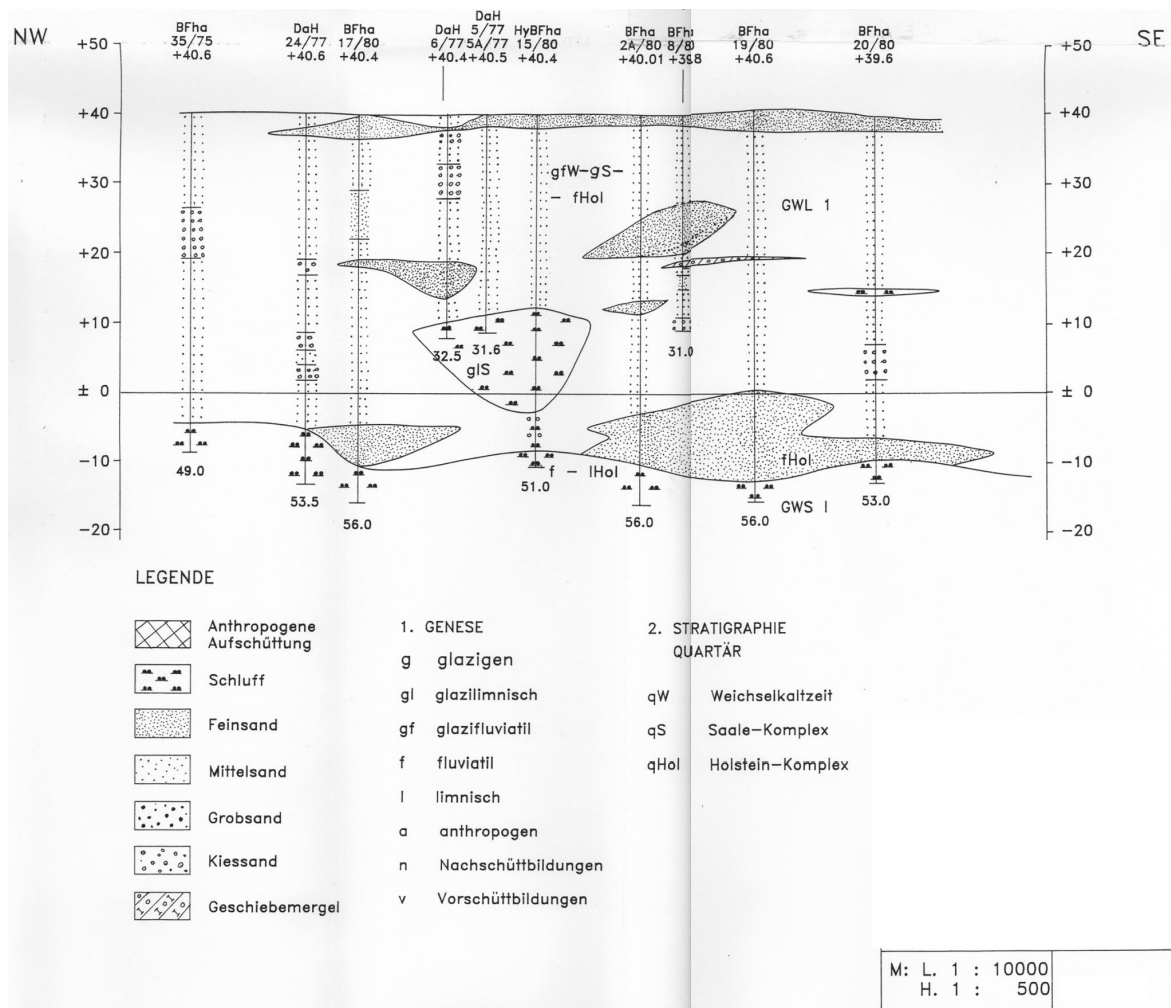


**A. 3 Lage der geologischen Profile im Untersuchungsgebiet - A (BWB, 1992); 1, 2, 6, 7 (BWB, 2004b)**





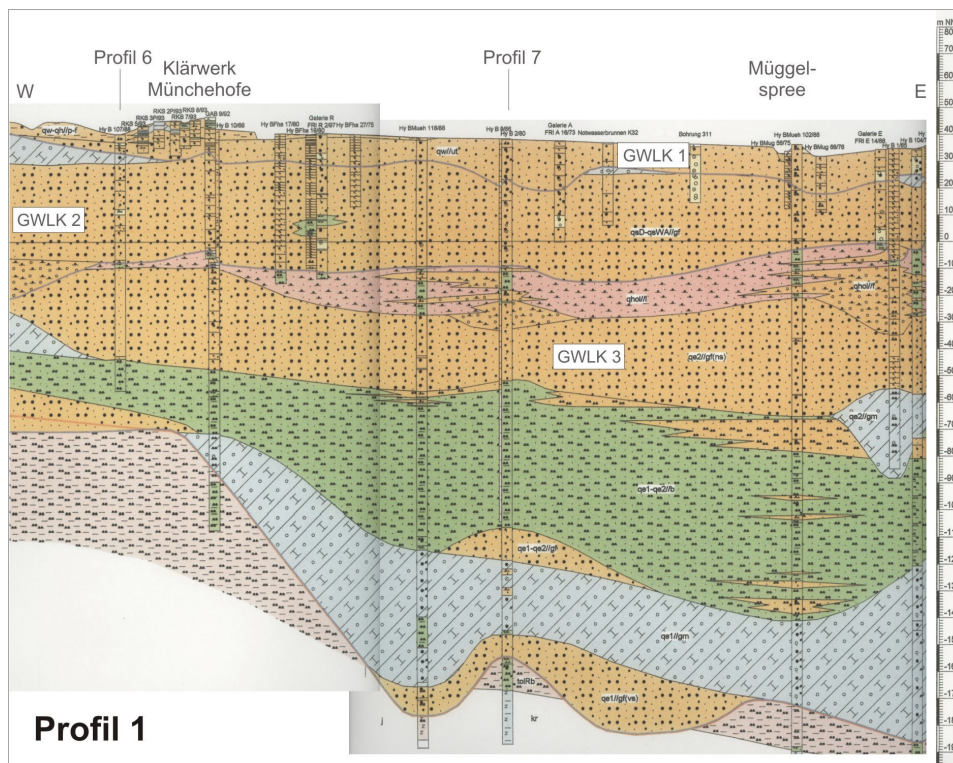
## A. 4 Geologisches Profil A (aus BWB, 1992)



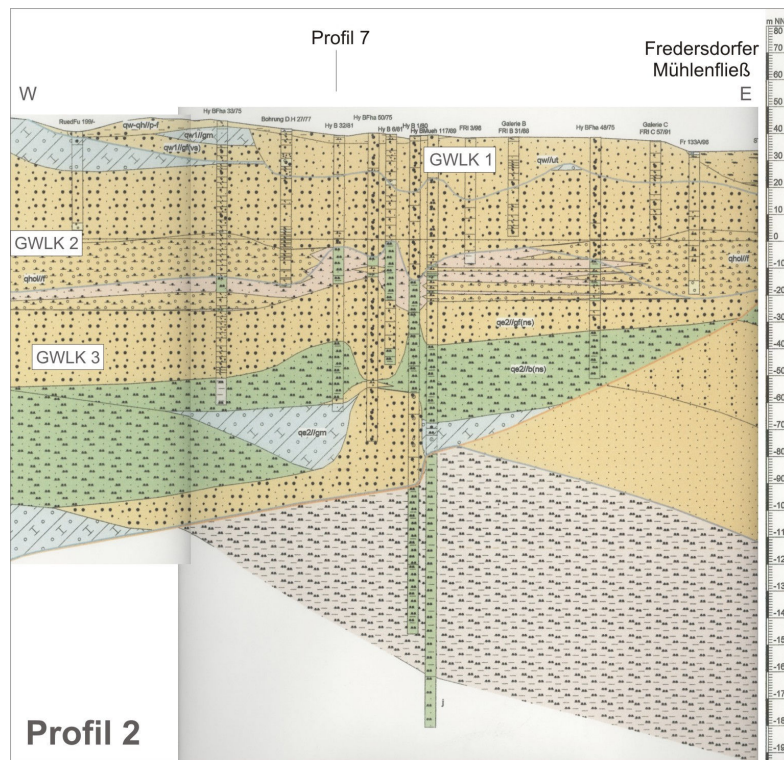
## A. 5 Legende zu den geologischen Profilen 1, 2, 6, 7 (aus *BWB, 2004b*)

Lithologie		Stratigraphie	
<b>Ablagerungen des (Weichsel-spätglazials bis) Holozäns</b>		<b>Quartär</b>	
	Auffüllung / Aufschüttung	qh	Holozän
	limnisch-fluviatile Feinsande	qwo-qh	Weichselspätglazial bis Holozän
	Torfe, Mudden und Schluffe	qw	Weichsel-Kaltzeit
	äolische Fein- und Mittelsande	qw1	Brandenburger Stadium der Weichsel-Kaltzeit
	periglaziär-fluviatile Sande, z.T. schluffig-tonig	qs	Saale-Kaltzeit
<b>Ablagerungen des Pleistozäns</b>		qsWA	Warthe-Stadium der Saale-Kaltzeit
	Sande des Urstromtals	qsD	Drenthe-Stadium der Saale-Kaltzeit
	Geschiebemergel und -lehm	qhol	Holstein-Warmzeit
	glazilimnischer Schluff und Ton, z.T. feinsandig	qe	Elster-Kaltzeit
	glazilimnische Feinsande, z.T. schluffig-tonig	qe2	2. Vorstoß der Elster-Kaltzeit
	Schmelzwassersande	qe1	1. Vorstoß der Elster-Kaltzeit
	limnische Schluffe, Ton und Mudden, z.T. sandig	<b>Tertiär</b>	
	fluviatile Sande und Kiese, z.T. mit organischem Material	tmiBR	Briesker Schichten
<b>Ablagerungen des Tertiärs</b>		tmiMO	Mölliner Schichten
	Schluffe und Tone, z.T. braunkohleführend	tolCO	Cottbuser Schichten
	Fein- und Mittelsande	tolRa,b	Rupel-Schichten
	Wechsellagerung von Feinsanden und Schluffen	teo	Eozän
	Rupelton (Tone und Schluffe)	<b>Prätertiär</b>	
<b>Ablagerungen des Prätertiärs</b>		kr	Kreide
	Kalk-, Schluff- und Sandsteine	j	Jura
<b>Genese</b>		tr	Trias
p-f	Verlagerungs- und Verschwemmsedimente	<b>Hydrogeologie</b>	
d	äolische Ablagerungen	GWLK 1	Grundwasserleiterkomplex 1
ut	Ablagerungen des Urstromtal	GWLK 2	Grundwasserleiterkomplex 2
gm	Grundmoräne	GWLK 3	Grundwasserleiterkomplex 3
gf	glazifluviatile Ablagerungen		gestörte Lagerungsverhältnisse
b	Beckenbildungen		Quartärbasis
f	fluviatile Ablagerungen		Basis Grundwasserleiterkomplex
l	limnische Ablagerungen		
ns	Nachschüttbildungen		
vs	Vorschüttbildungen		
sdr	Sanderablagerungen		
os	Os		

### A. 6 Geologisches Profil 1 (aus *BWB, 2004b*)

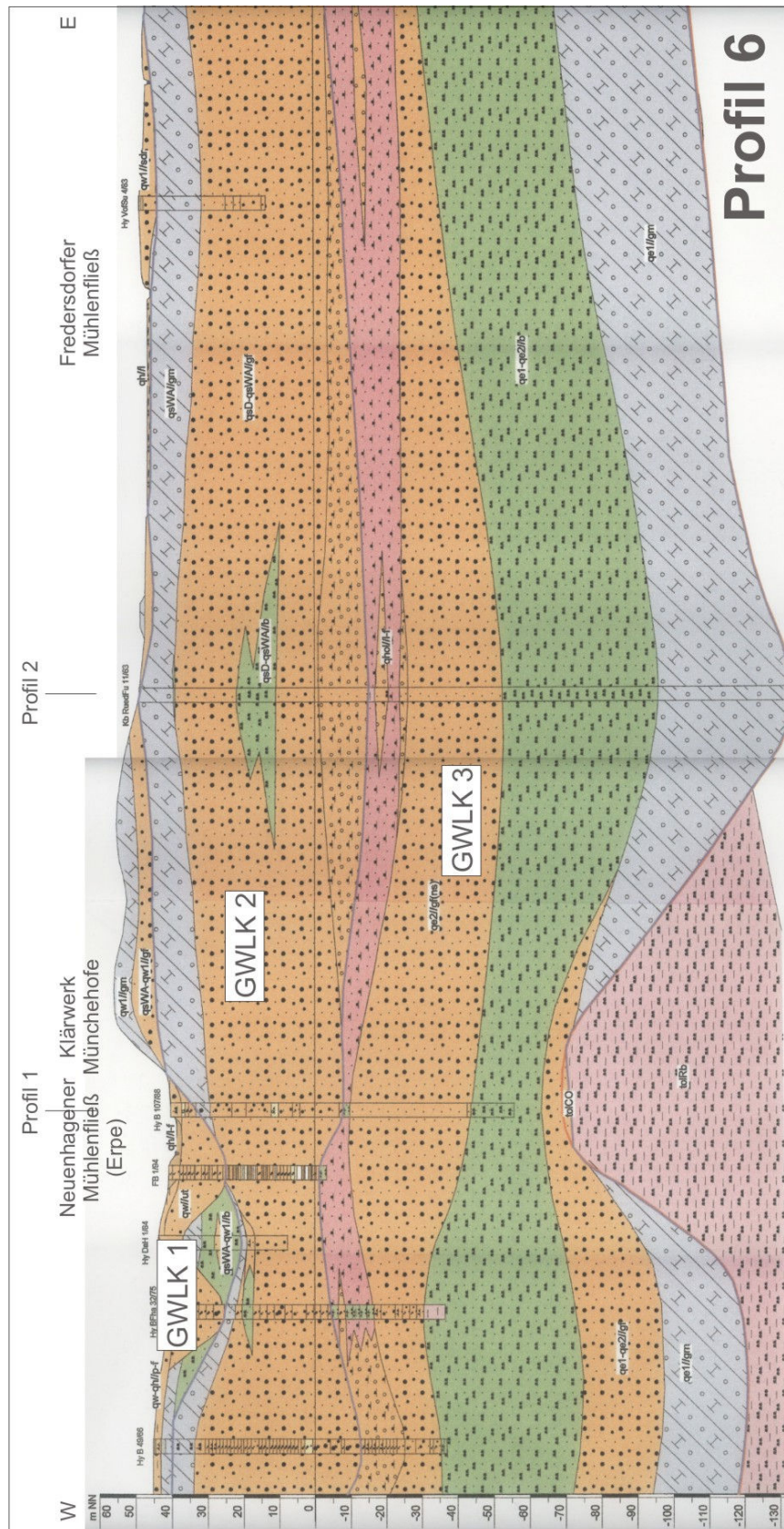


### A. 7 Geologisches Profil 2 (aus *BWB, 2004b*)



### A. 8 Geologisches Profil 6 (aus *BWB, 2004b*)



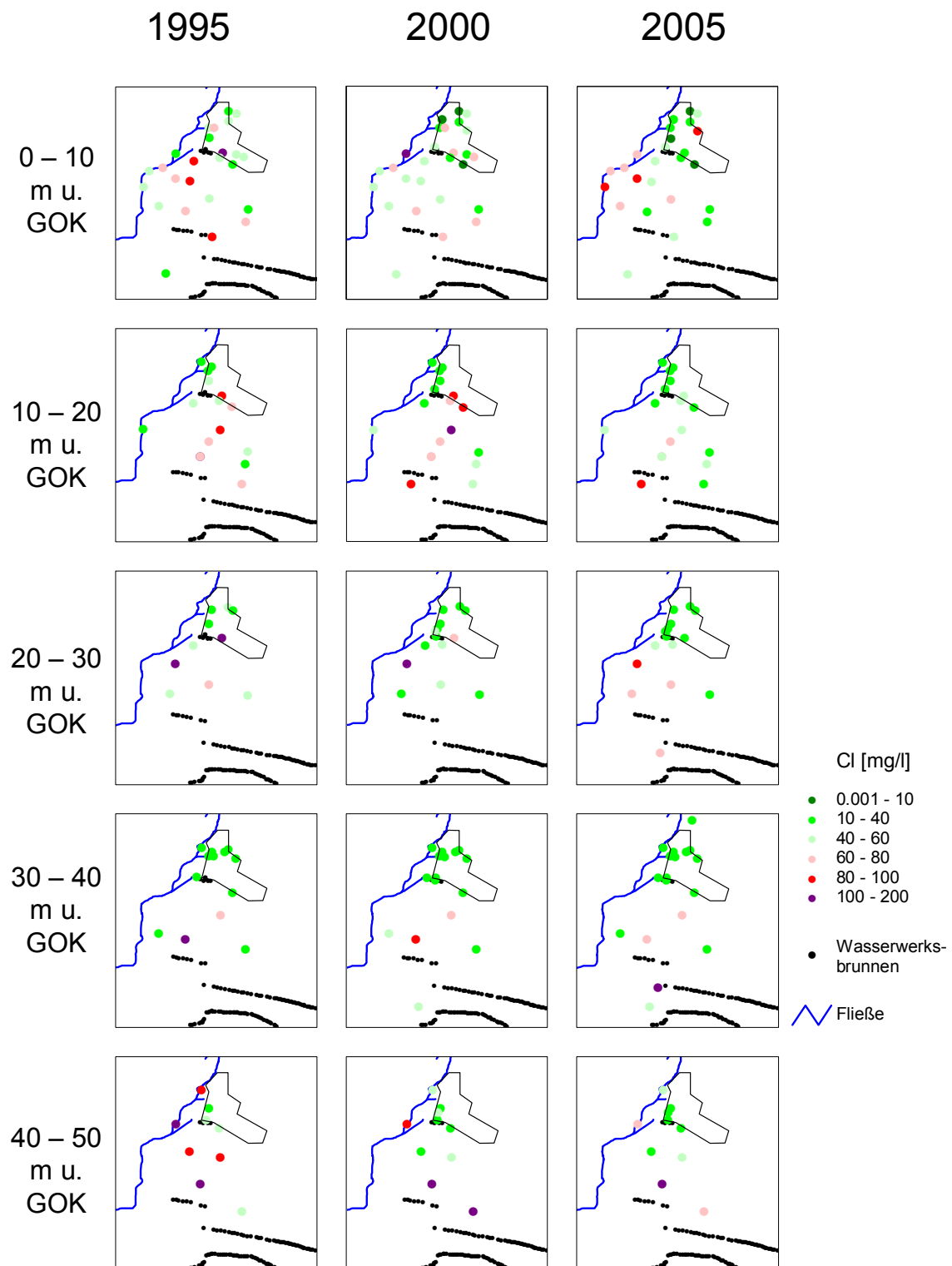




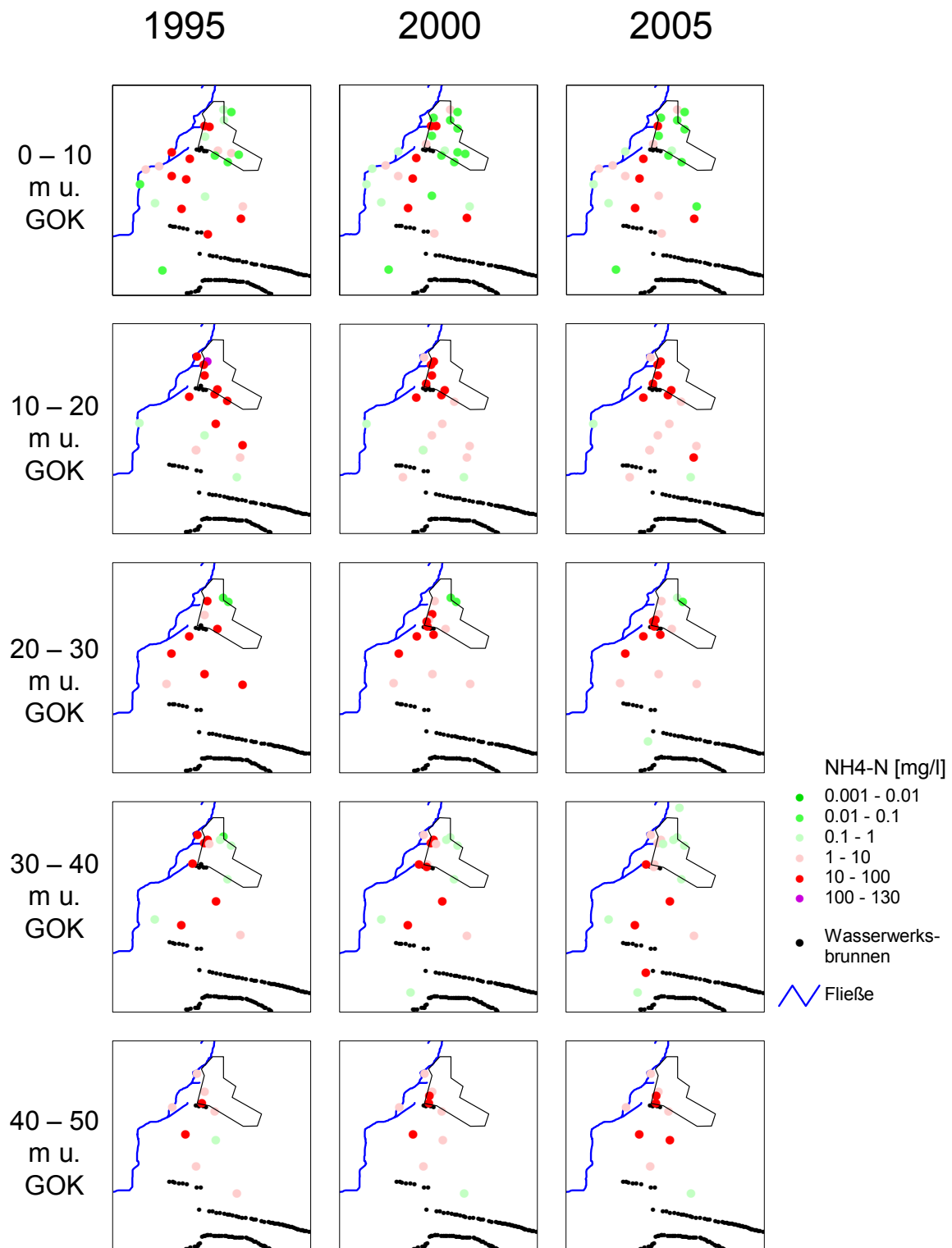
### A. 9 Geologisches Profil 7 (aus *BWB*, 2004b)



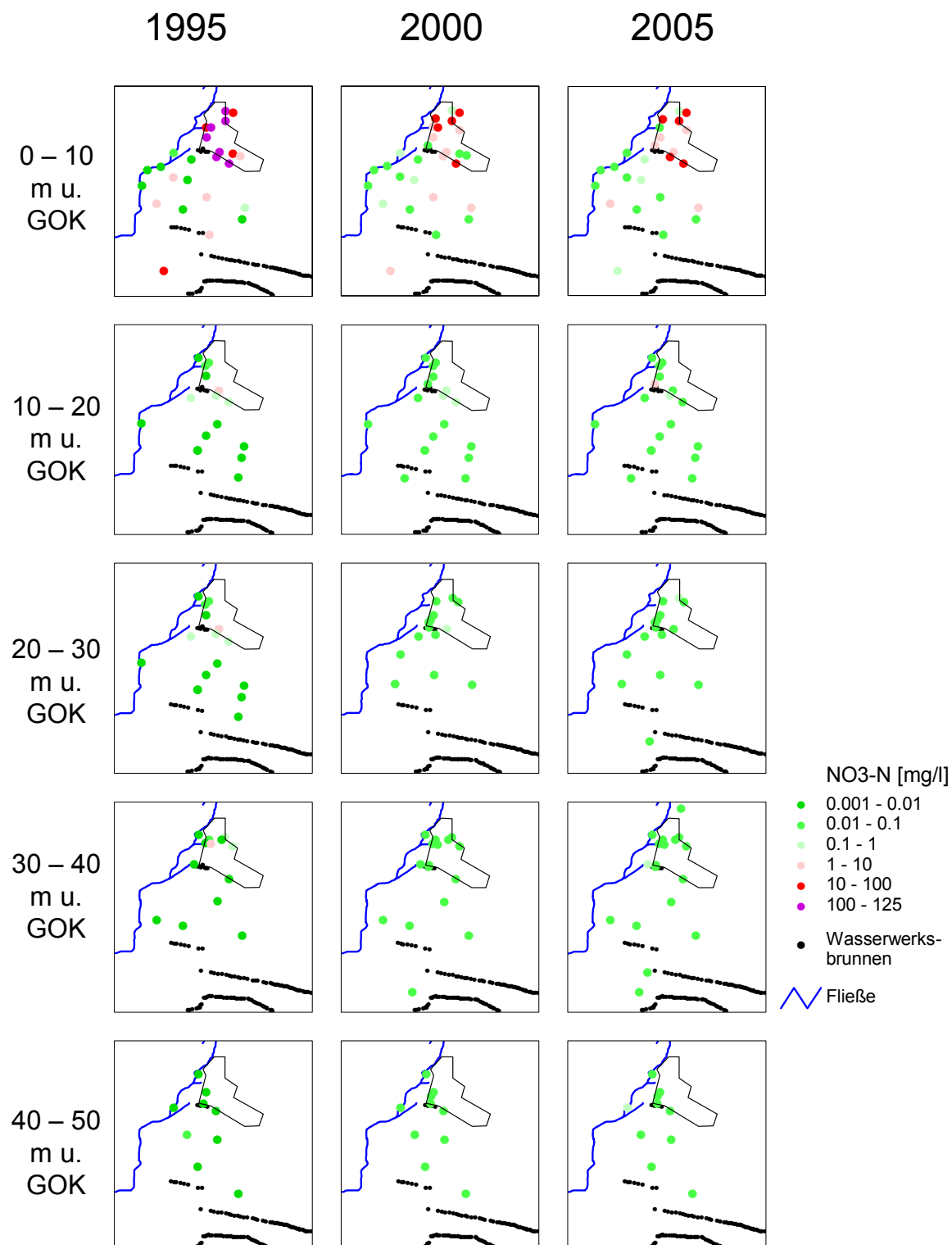
**A. 10 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Chloridkonzentrationen im GWLK1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005 in verschiedenen Tiefen**



**A. 11 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Ammoniumkonzentration im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**

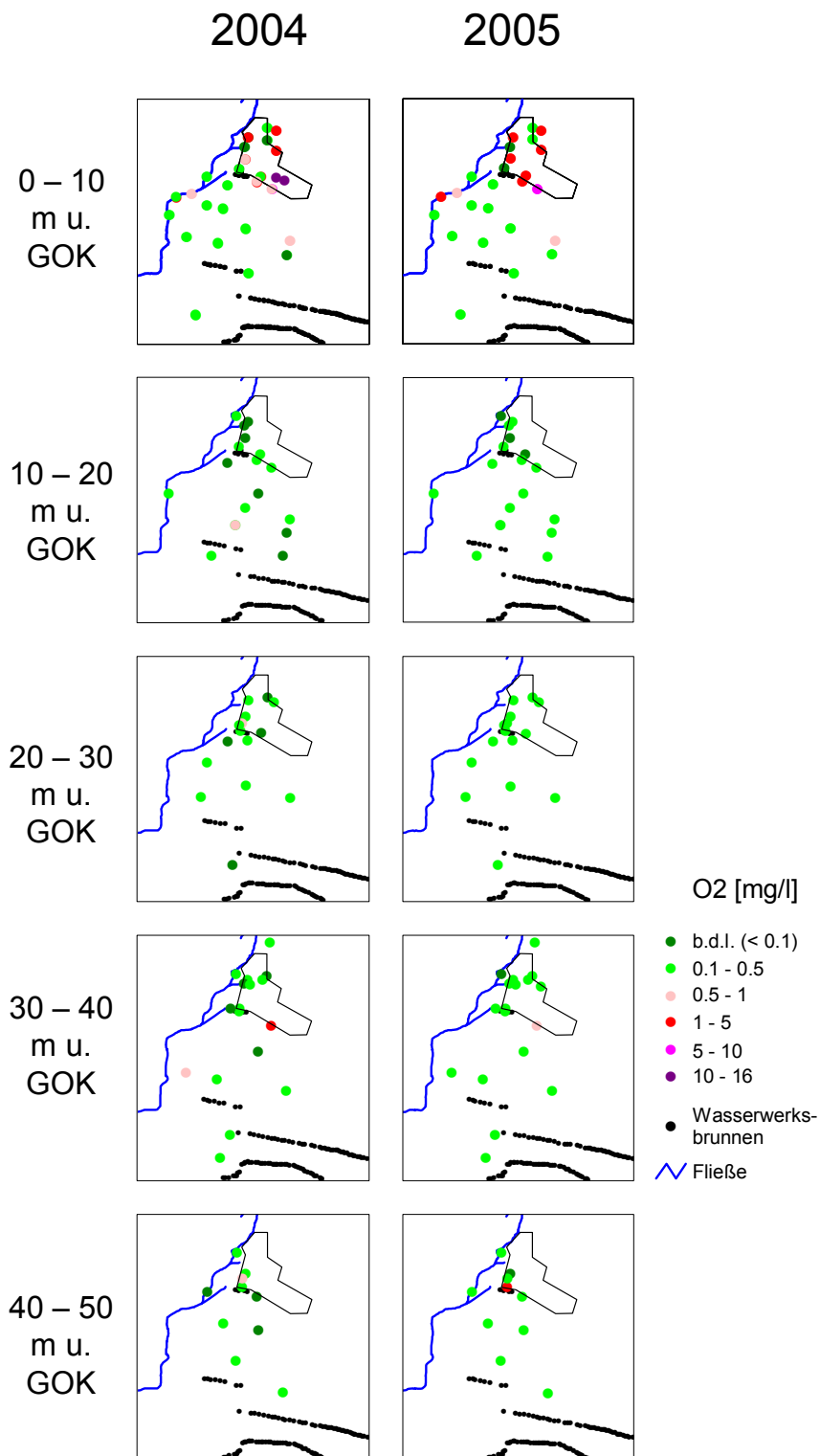


**A. 12 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Nitratkonzentration im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**

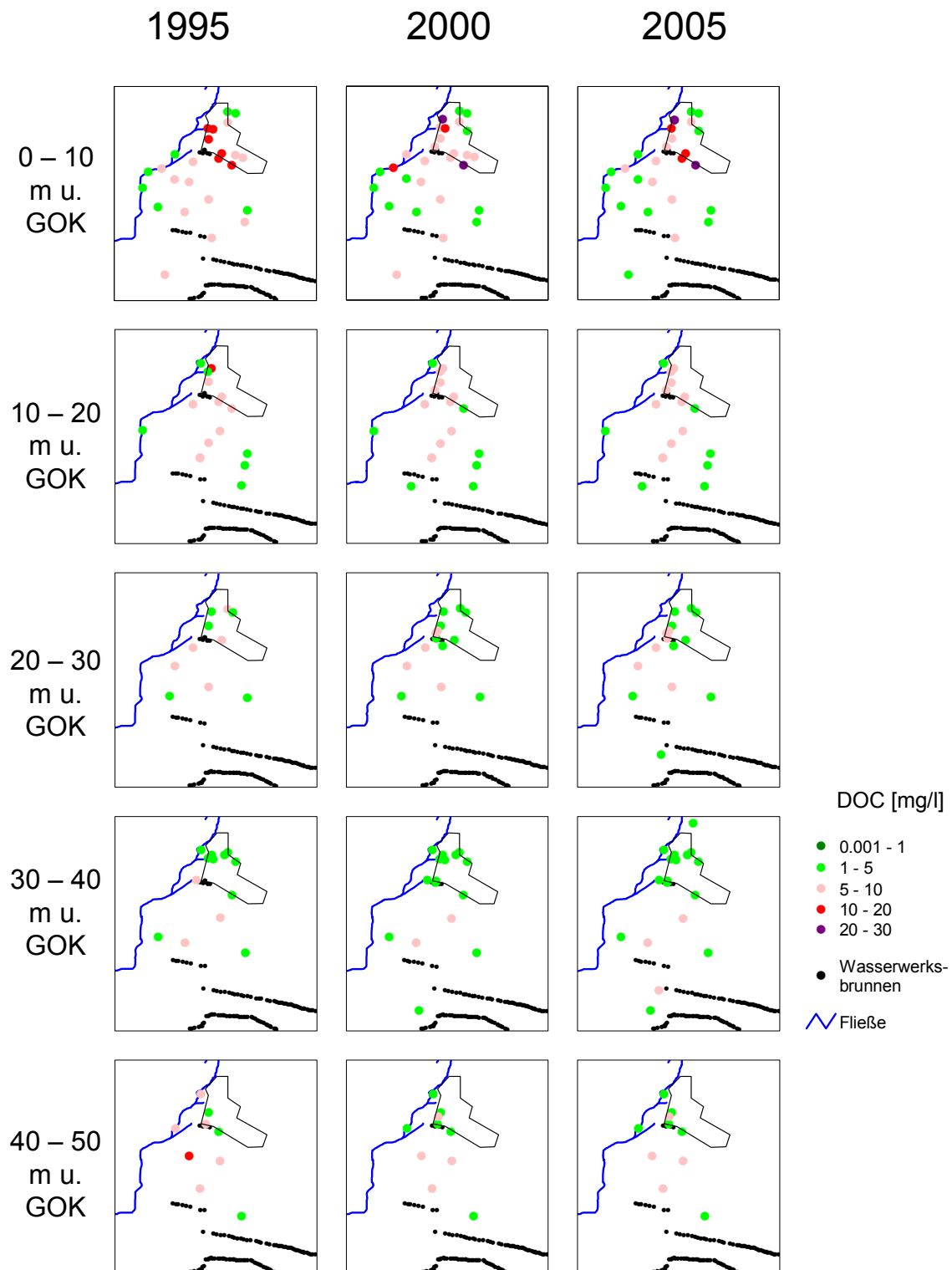




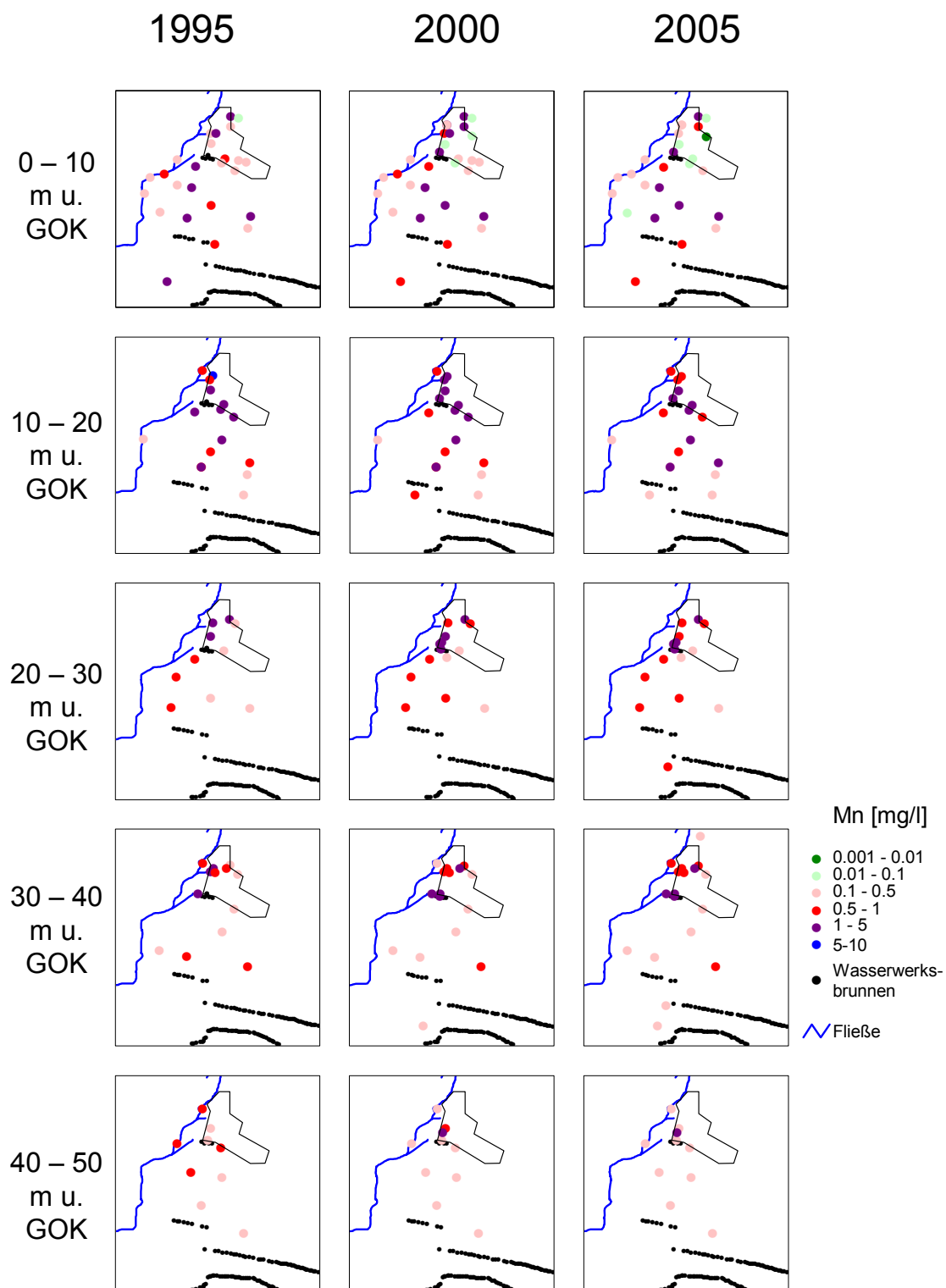
**A. 13 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration von gelöstem Sauerstoff im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien in den Jahren 2004 und 2005**



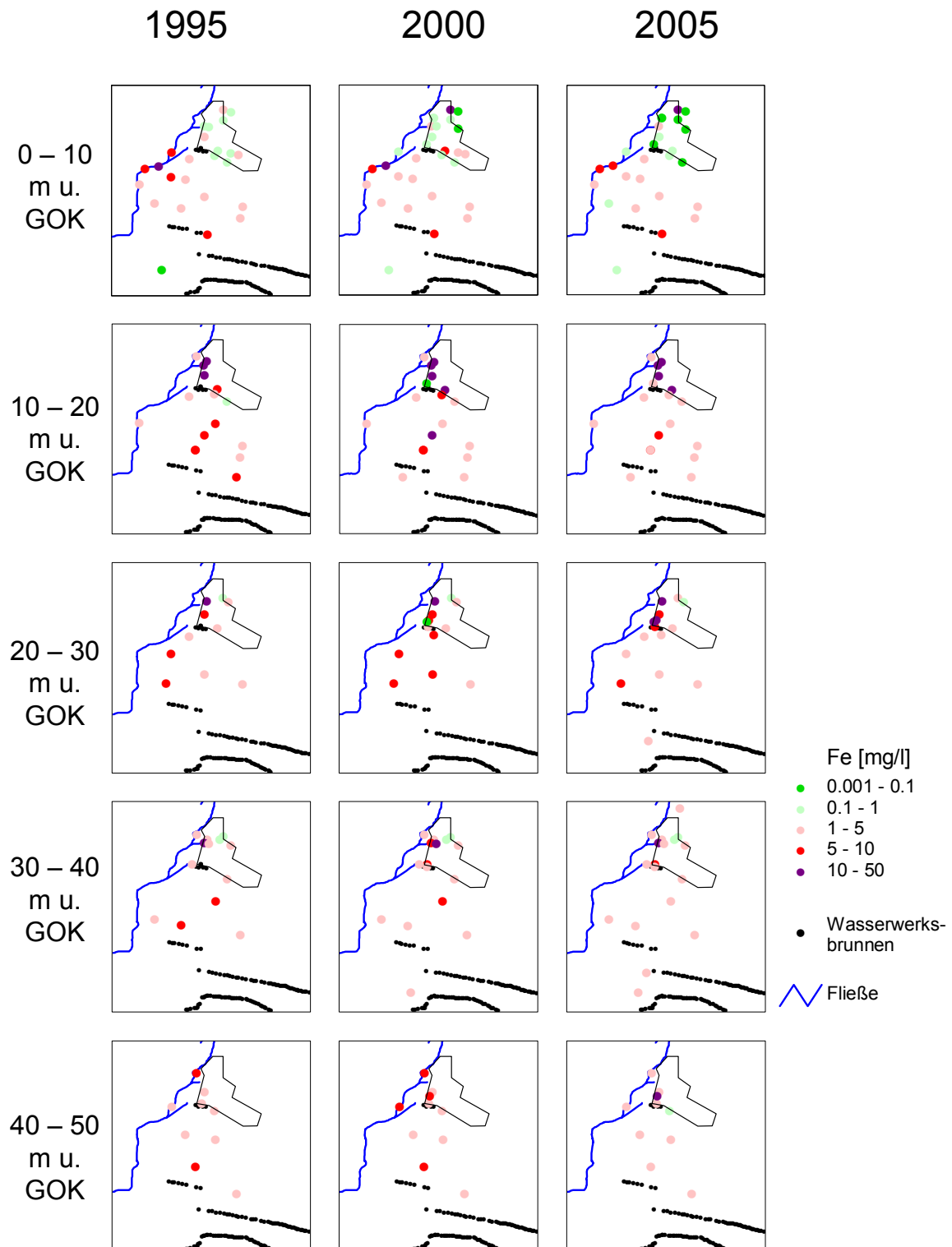
**A. 14 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der DOC-Konzentration im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**



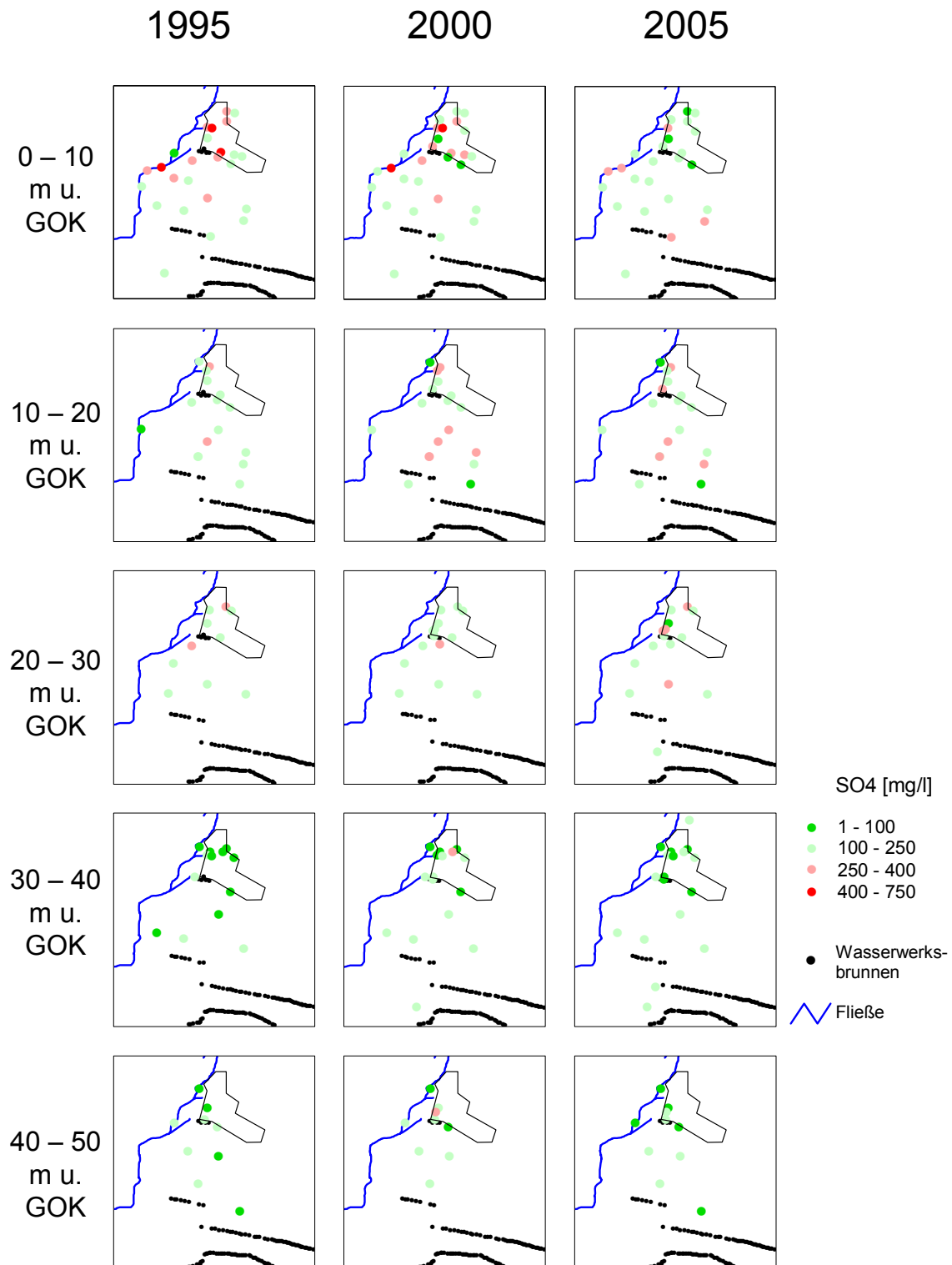
**A. 15 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration an gelöstem Mangan im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**



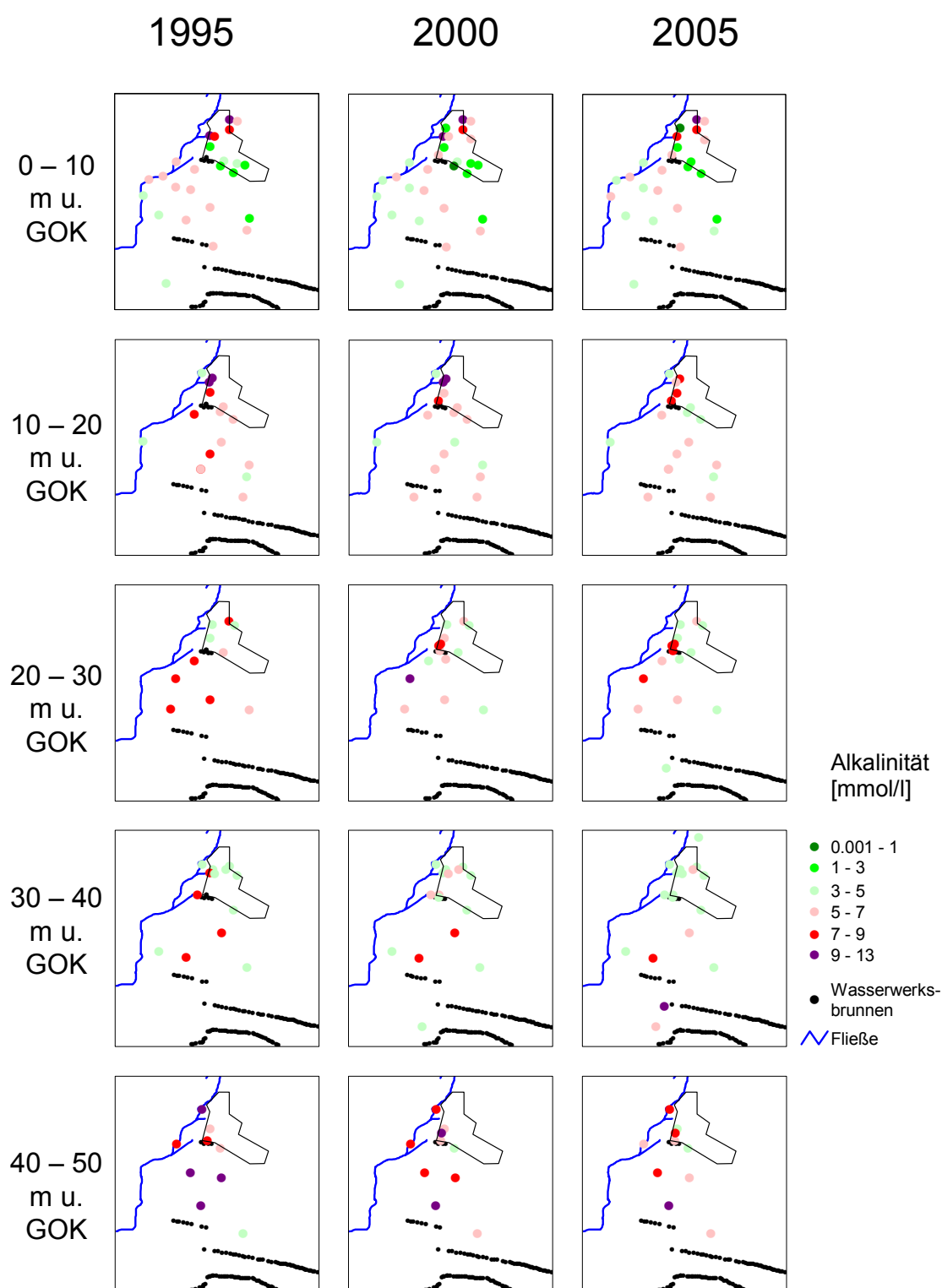
**A. 16 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration an gelöstem Eisen im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**



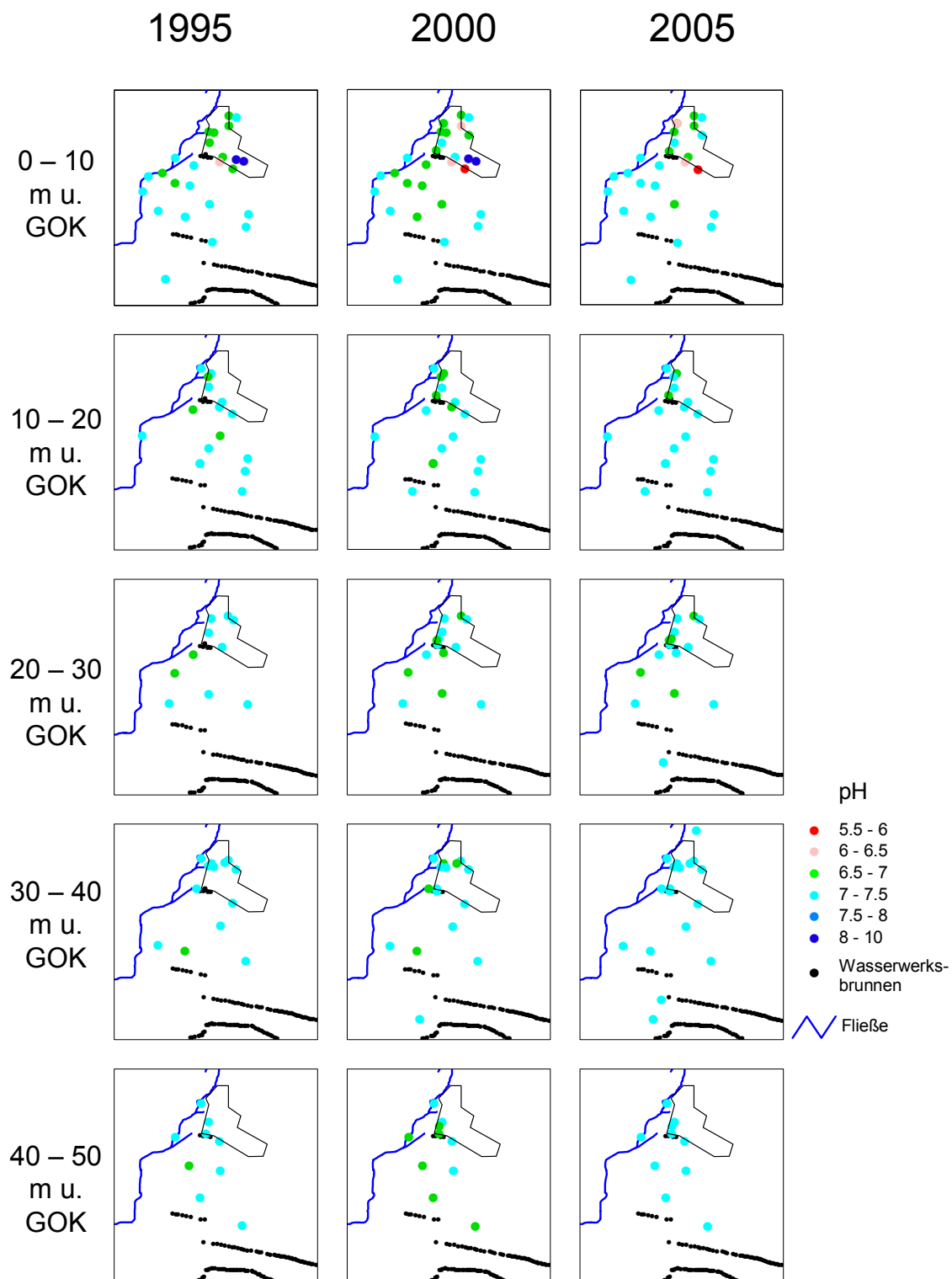
**A. 17 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Sulfatkonzentrationen im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**



**A. 18 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Alkalinität  
(gemessen als  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration bzw.  $k_{s\ 4,3}$ ) im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und  
WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**



**A. 19 Tiefendifferenzierte Darstellung der zeitliche Entwicklung des pH im GWLK 1/2 zwischen Rieselfeld und WW-Galerien im Zeitraum 1995-2005**



## A. 20 Mengenmäßige Belastung des Rieselfeldes Münchehofe (aus *BWB*, 1992)

Jahr	nutzbare Rieselfeldfläche [m <sup>2</sup> ]	Belastung [m/a]
1926	1030000	-
1935	1030000	4.54
1955	1030000	8.89
1956	1030000	7.27
1957	1030000	7.6
1958	1030000	6.9
1960	1000000	7.7
1961	970000	10.0
1962	940000	12.2
1963	910000	11.0
1965	880000	10.9
1966	870000	15.6
1967	870000	12.8
1969	860000	16.3
1970	850000	18.6
1971	790000	20.2
1972	790000	21.1
1973	790000	22.1



**A. 21 PHREEQC-Eingabedatei zur Equilibrierung der repräsentativen Probe B5/80OP  
vom 21.4.05 mit Kalzit**

```
solution Messung B5/80OP vom 21.4.05
units      mg/l
Ca         72.7
Cl         2.5      charge
Fe         0.015
C(4)       90.3096
K          11.5
Mg         6.68
Mn         0.15
Na         2.9
Amm        0.07
N(3)       0.03
N(5)       26
pH         5.8
S(6)       43
Temp       9.3
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite
```

```
END
```

**A. 22 Auszug der PHREEQC-Ausgabedatei zur Equilibrierung der repräsentativen Probe B5/80OP vom 21.4.05 mit Kalzit. Zur Berechnung wurde die PHREEQC-Standard-Datenbank verwendet**

Database file: D:\phreeqc\Databases\phreeqc.dat

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	Delta
Calcite	0.00	-8.41	-8.41	1.000e+01	9.999e+00	-1.021e-03

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Amm	3.888e-06	3.888e-06
C	2.502e-03	2.502e-03
Ca	2.836e-03	2.836e-03
Cl	1.574e-03	1.574e-03
Fe	2.687e-07	2.687e-07
K	2.942e-04	2.942e-04
Mg	2.748e-04	2.748e-04
Mn	2.731e-06	2.731e-06
N	1.859e-03	1.859e-03
Na	1.262e-04	1.262e-04
S	4.477e-04	4.477e-04

-----Description of solution-----

pH	=	7.510	Charge balance
pe	=	13.047	Adjusted to redox equilibrium
Activity of water	=	1.000	
Ionic strength	=	9.774e-03	
Mass of water (kg)	=	1.000e+00	
Total alkalinity (eq/kg)	=	2.324e-03	
Total CO2 (mol/kg)	=	2.502e-03	
Temperature (deg C)	=	9.300	
Electrical balance (eq)	=	7.606e-14	
Percent error, 100*(Cat- An )/(Cat+ An )	=	0.00	
Iterations	=	18	
Total H	=	1.110127e+02	
Total O	=	5.551989e+01	

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Aragonite	-0.16	-8.41	-8.25	CaCO3
Calcite	0.00	-8.41	-8.41	CaCO3
CO2(g)	-2.47	-3.73	-1.26	CO2
Dolomite	-1.12	-17.83	-16.71	CaMg(CO3)2
Fe(OH)3(a)	1.92	6.81	4.89	Fe(OH)3

End of run.

## A. 23 PHREEQC-Eingabedatei zur Ermittlung der standortspezifischen KAK-Selektivitätskoeffizienten

TITLE Ermittlung der Austauscher-Koeffizienten aus KAK-Untersuchungen in FUGRO(2000)

SOLUTION 1 #FRI0396M 09/96

units	mg/l		
temp	11.3		
pe	4		
pH	7.05		
Cl		41	
Ca		116	
Na		20	
K		14.5	
Mg		10.1	
#Amm		20.8	
Wet		8.2658e-2	
Dry		20.7228	
N(3)	.01		
N(5)	.1		
Fe		3.86	
Mn		1.89	
C(4)	292.9		as HCO3
S(6)	172		as SO4

EQUILIBRIUM\_PHASES 1

Calcite  
Fe(OH)3(a)

EXCHANGE 1

X- 0.00793  
-equilibrate 1

#USER\_PUNCH

```
# -headings pH pe Cl C(4) C(-4) Amm Ca Mg Na K Fe(2) Fe(3) Mn(2) N(5) N(3)
      S(6) S(-2) O(0) CaX2 MgX2 NaX KX FeX2 MnX2 AmmHX
# -start
# 100 PUNCH -LA("H+"),-LA("e-"), TOT("Cl"), TOT("C(4)"), TOT("C(-4)"),
      TOT("Amm"),TOT("Ca"), TOT("Mg"),TOT("Na"), TOT("K"),TOT("Fe(2)"), TOT("Fe(3)"),
# 110 PUNCH TOT("Mn(2)"), TOT("N(5)"), TOT("N(3)"),TOT("S(6)"), TOT("S(-2)"), TOT("O(0)"),
      MOL("CaX2"),MOL("MgX2"), MOL("NaX"), MOL("KX"), MOL("FeX2"), MOL("MnX2"), MOL("AmmHX")
# -end
```

END

## A. 24 PHREEQC-Eingabedatei zur Ermittlung der Wasserzusammensetzung des versickernden Niederschlagswassers

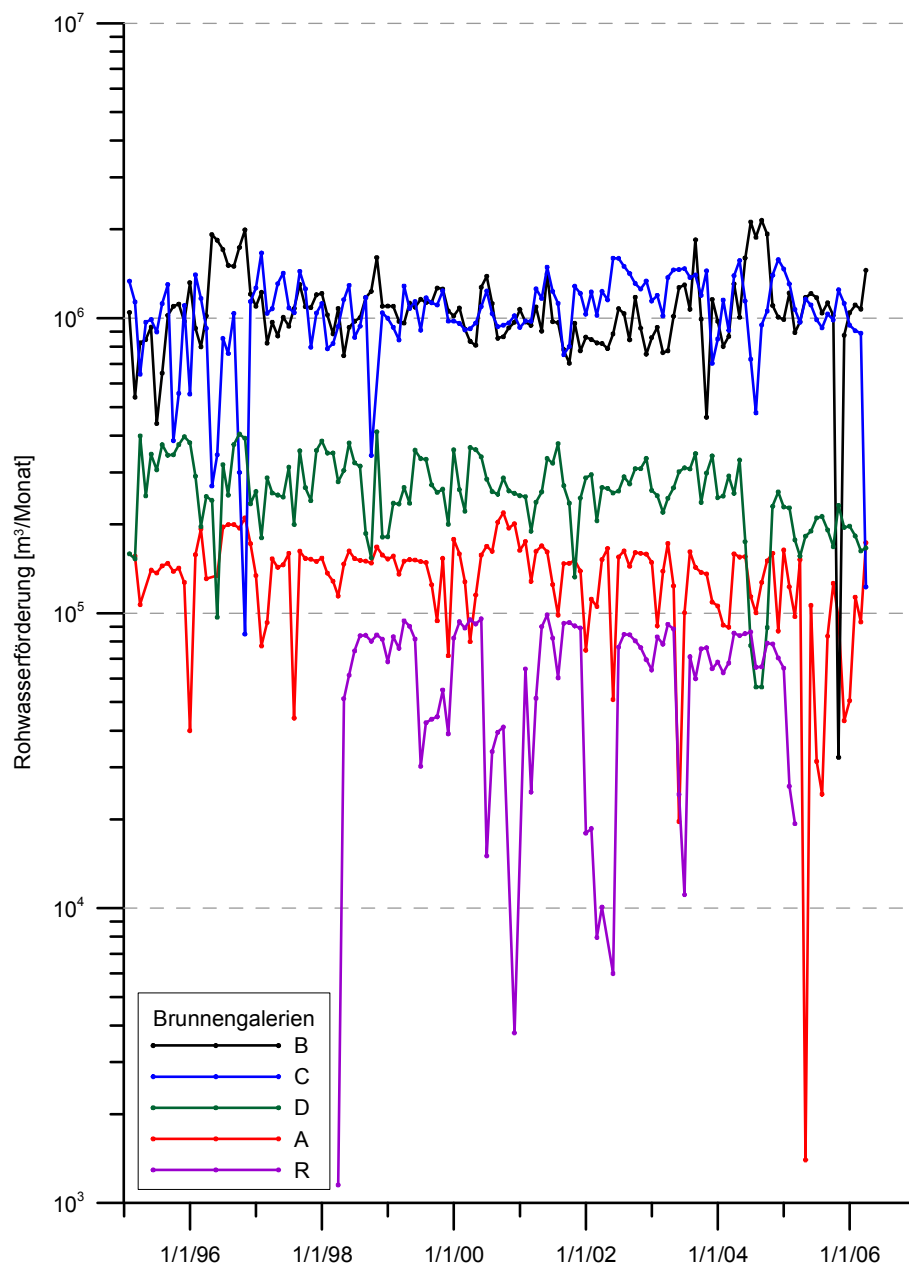
```

title Berechnung natuerliche GWN
solution_master_species
  NO3- + 10 H+ + 8 e- = AmmH+ + 3 H2O
  log_k      119.077
  delta_h    -187.055      kcal
Solution 0
# MDP4 OP      02-10-2002
units mg/l
temp 10°C
pH      5.94
Cl      2.63
S(6)    4.96
Ca      2.89
Na      1.31      charge
Mg      0.36
K       0.71
#Amm    0.73
Dry     .72766
Wet     2.8665e-3
N(5)    33.5
Fe      1e-6
Mn      1e-6

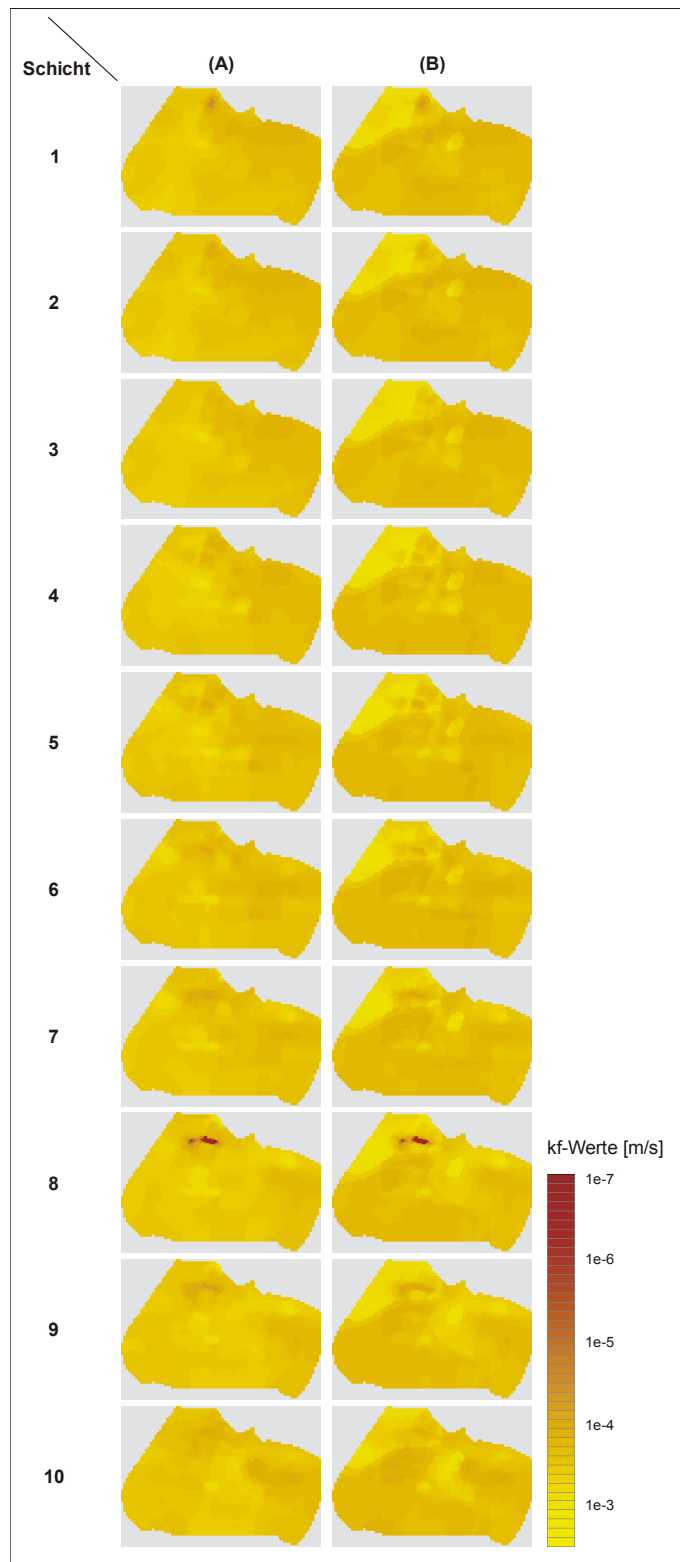
REACTION 0
H2O -1      #Verdunstung 502 mm Niederschlag 667 mm/a EG Stechlin
-41.805     # Verdampfen um -55.56 mol H2O*(Nd-Verdunstung)/Nd
use solution 0
MIX
0 4.0424    # Aufkonzentrieren auf 1l
Equilibrium_phases 0
#Calcite
CO2(g) -3.5
O2(g) -0.7
USER_PUNCH
  -headings Dry Wet C(4) C(-4) Ca Cl Fe(2) Fe(3) K Mg Mn(2) Mn(3)
           N(3) N(5) N(0) Na O(0) S(-2) S(6) pH pe CaX2 KX MgX2
           DryX WetX NaX FeX2 MnX2
  -start
100 PUNCH TOT("Dry"),TOT("Wet"),TOT("C(4)"), TOT("C(-4)"),TOT("Ca"),
        TOT("Cl"),TOT("Fe(2)"), TOT("Fe(3)"), TOT("K"),TOT("Mg")
110 PUNCH TOT("Mn(2)"), TOT("Mn(3)"), TOT("N(3)"), TOT("N(5)"), TOT("N(0)"),
        TOT("Na"),TOT("O(0)"),TOT("S(-2)"), TOT("S(6)"), -LA("H+"),-LA("e-"),
        MOL("CaX2"), MOL("KX"), MOL("MgX2"), MOL("DryX"), MOL("WetX"),
        MOL("NaX"), MOL("FeX2"), MOL("MnX2")
  -end
END

```

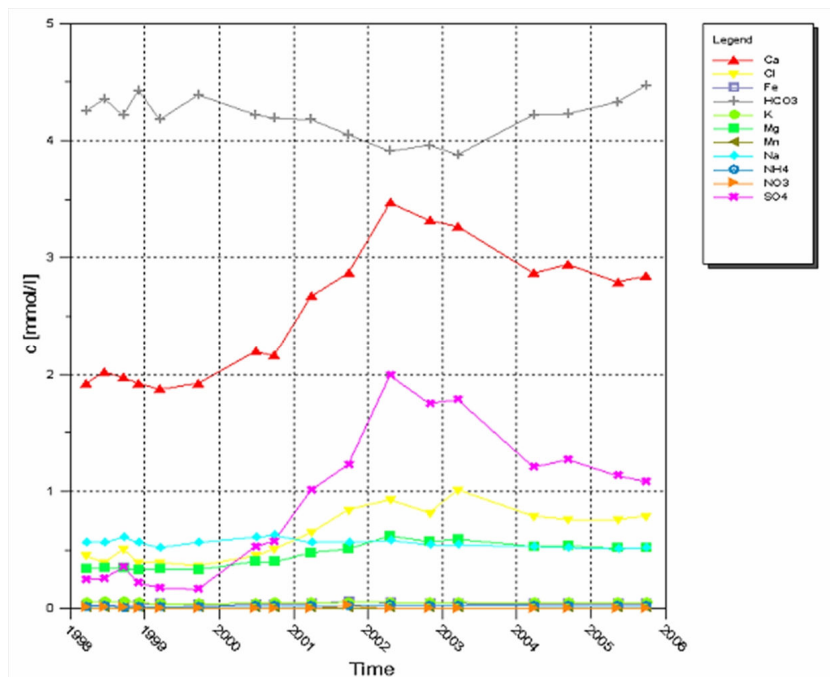
**A. 25 Monatliche Rohwasserfördermengen der Galerien A, B, C, D, R im Zeitraum 1995-2006**



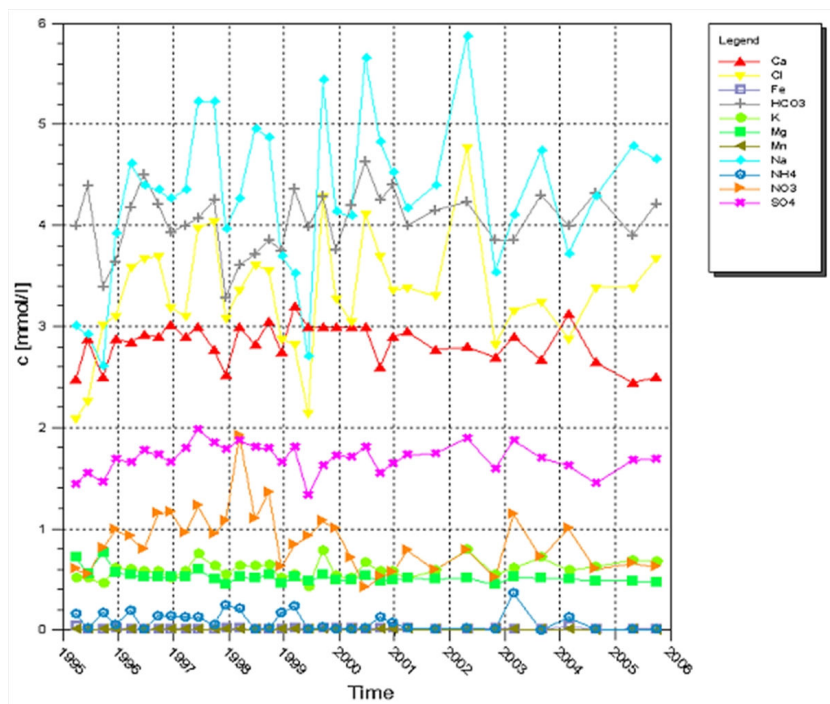
**A. 26  $k_f$ -Wert-Belegung der Modellschichten des Testmodells (A) vor der Kalibrierung und (B) nach der Kalibrierung**



**A. 27 Konzentrationsverläufe der wichtigsten An- und Kationen der Hintergrund-Messstelle B107/88 im Zeitraum 1998-2005.**



**A. 28 Konzentrationsverläufe der wichtigsten An- und Kationen der OFW-Messstelle Erpe unterhalb des Klärwerksableiters im Zeitraum 1995-2005.**



## A. 29 Probenaufbereitung und –Analytik der Ammonium- und Nitratproben

### Probenahme

Es wurden für jede Stelle ein Probenbehälter mittels Pumpbeprobung voll befüllt, fixiert (siehe unten) und luftdicht verschlossen. Die Beprobung erfolgte nach Stabilisierung der Messwerte von Leitfähigkeit und Redoxpotential.

Die Proben für Nitrat wurden unmittelbar nach Probenahme fixiert mit Chloroform (5 mL pro Probe), die Proben für Ammonium wurden fixiert mit Schwefelsäure (pH 1-2).

Die Proben für Nitrat wurden bei Raumtemperatur an die GSF nach München/Neuherberg transportiert und dort in Dunkelheit bei 20° C aufbewahrt. Die Proben für Ammonium gelangten ans UFZ Leipzig. Präparationen für Isotopenanalysen erfolgten innerhalb von 2-12 Wochen nach Probenahme.

### Präparation und Messung

Ausschlusskriterium für die Präparation war u.a. das Unterschreiten einer theoretischen Mindestkonzentration, die zur Isotopenbestimmung nötig ist ( $< 1 \text{ mg/L}$ ).

Die Präparation der Nitrat-Proben erfolgte in folgenden Schritten:

- 1) Berechnung der nötigen Präparationsmenge (bis zu 5 L)
- 2) Vorfiltrieren nach vorheriger Sedimentation
- 3) Ansäuern auf  $\text{pH} < 2$
- 4) Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  zur Ausfällung von  $\text{BaSO}_4$
- 5) Filtration von  $\text{BaSO}_4$ , Trocknung der Filter
- 6) Passage des Filtrats durch Anionentauscher
- 7) Elution von  $\text{NO}_3$  mittels  $\text{HCl}$
- 8) Zugabe von  $\text{AgO}$  zur Elimination von Chlorid
- 9) Filtration von  $\text{AgCl}$
- 10) Einfrieren und Gefriertrocknen des Filtrats
- 11) Einwiegen von filtriertem  $\text{BaSO}_4$  bzw. gefriergetrocknetem  $\text{AgNO}_3$
- 12) Isotopenmessung (doppelt) am Elemental Analyzer bzw. mittels Pyrolyse

Als Kontrollen und zur Kalibrierung für Nitrat-Isotopenbestimmungen wurden zusätzlich verschiedene Isotopenstandards (u.a. IAEA- $\text{NO}_3$ , NBS127- $\text{SO}_4$ ) vermessen.

Die Präparation der Ammoniumproben erfolgte in folgenden Schritten:

- 1) Berechnung der nötigen Präparationsmenge (bis zu 1 L)
- 2) Vorfiltrieren nach vorheriger Sedimentation
- 3) Ansäuern der Proben auf  $\text{pH} < 2$  mit konzentrierter Schwefelsäure
- 4) Extraktion des Ammoniums mittels Kjeldahl-Methode (Alkalisierung mit Natronlauge, Destillation, Ansäuerung mit Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat; CHANG et al. 2004)
- 5) Einengen, Eindampfen, Trocknen und Homogenisieren des Ammoniumsulfats
- 6) Einwiegen des Ammoniumsulfats in Zinnkapseln
- 7) Isotopenmessung (doppelt) an Elemental Analyzer

Zur Kontrolle des Stickstoffisotopenverhältnisses des Ammoniums wurden zwei parallele Ansätze mit einem Laborstandard mit bekannter Isotopensignatur präpariert.

Der Standardfehler beträgt bei  $^{15}\text{NO}_3^-$  und  $\text{N}^{18}\text{O}_3^- = \pm 0,2\%$  und bei  $^{15}\text{NH}_4^+ = 0,3\%$ .



## Danksagung

Zuallererst danke ich meinem Betreuer Gunnar Nützmann für sein Vertrauen, die stete Unterstützung und angenehme Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt Asaf Pekdeger. Fachliche Diskussionen mit ihm sind immer sehr aufschlussreich und inspirierend. Auch Janek Greskowiak habe ich so manchen wichtigen Denkanstoß zu verdanken. Seine fachliche Begleitung war äußerst hilfreich.

Die Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe von Mitarbeitern der Berliner Wasserbetriebe. Heidi Dlubek und Lutz Schmolke danke ich für die unkomplizierte Datenbereitstellung, Uwe Dünnbier für seine konstruktive Kritik und die Unterstützung bei der Organisation der Probenahme.

Grit Siegert, Antje Lüder und Angela Krüger danke ich für die Unterstützung bei der Probenaufbereitung. Vielen Dank an Gudrun Schäfer vom UFZ Halle, mit deren Hilfe die Probenpräparation reibungslos funktionierte, obwohl im Hintergrund nicht alles ohne Aufregung ablief.

Christoph Horner, diesem wandelnden Lexikon, danke ich für seine Tricks und Kniffe bei Programmier- und Modellierproblemen.

Sehr dankbar bin ich auch Susi Roß für die orthographische Durchsicht meines Manuskripts.

Und nicht zuletzt danke ich den Mitgliedern des Graduiertenkollegs "Stadtökologische Perspektiven" für eine spannende Zeit der interdisziplinären Forschung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit erst ermöglichte.

# Publikationen

## Zeitschriften

Kohfahl, C., Hamann, E. und Pekdeger, A. (2004): Estimating the effect of water table oscillations on acidification using a hydraulic model. *Applied Earth Sciences*, 113(1); 11-20.

## Konferenzbeiträge

Hamann, E., Greskowiak, J., Horner, C. & Nützmann, G. (2008): Feldstudie reaktiver Prozesse in einer abwasserbürtigen Grundwasserkontamination. In: Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (Hrsg.): Grundwasserressourcen – Charakterisierung, Bewirtschaftung, Prognosen: Kurzfassungen der Vorträge und Poster, Tagung der Fachsektion Hydrogeologie in der DGG, Cottbus, 21.-25. Mai 2008, Hannover: Dt. Ges. für Geowiss., 2008, Heft 57, S. 61. (Vortrag)

Hamann, E., Horner, C. und Nützmann, G. (2007): Assessing the fate of nitrogen compounds in a sewage water based contamination: an isotopic and reactive transport modelling study. – In: *Groundwater Quality 2007: Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments*, Fremantle, Australia, 2-7. Dec. 2007; Proceedings: 11; CSIRO Perth. (Vortrag)

Hamann, E. und Nützmann, G. (2007): Conceptual and numerical reactive transport modelling of sewage water based groundwater contamination. – In: *ModelCare 2007: Sixth International Conference on Calibration and Reliability in Groundwater Modelling – Credibility in Modelling*, Copenhagen, Denmark, 9.-13. Sep. 2007, Proceedings: 410-413; Copenhagen. (Poster)

Hamann, E. und Nützmann, G. (2006): Conceptual reactive transport modelling of a sewage water based contamination in an urban groundwater system. - In: *HydroEco 2006: International Conference on Hydrology and Ecology*, Karlovy Vary, Czech Republic, 11.-14. Sep. 2006; Proceedings: 203-206; Praha (Ceská asociace hydrogeologu (CAH)). (Poster)

Hamann, E. und Nützmann, G. (2006): Abschätzung steuernder Prozesse in einem mit Ammonium kontaminierten Grundwassersystem unter Verwendung graphischer und statistischer Methoden. In: Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (Hrsg.): *Indikatoren im Grundwasser: Kurzfassungen der Vorträge und Poster*, Tagung der Fachsektion Hydrogeologie in der DGG, Cottbus, 24.-28. Mai 2006, Hannover: Dt. Ges. für Geowiss., 2006, Heft 43, S. 142. (Poster)

Kohfahl, C., Hamann, E. und Pekdeger, A. (2002): Modelling of artificial water oscillations in a flooded lignite mine. In: P.J. Dillon (Editor), *Management of Aquifer Recharge for sustainability*. Balkema, Adelaide, 261-264.

## **Eidestattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Des Weiteren erkläre ich meine Kenntnisnahme der dem angestrebten Verfahren zugrunde liegenden Promotionsordnung. Ich habe mich anderwärts nicht um einen Doktorgrad beworben und bin nicht im Besitz eines entsprechenden Doktorgrades.

Berlin, den

Enrico Hamann